



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TENZIDŮ V ODPADECH A ODPADNÍCH VODÁCH

DETERMINATION OF TENSIDES IN WASTE AND WASTE WATERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTINA SIGETOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0698/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Martina Sigetová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení tenzidů v odpadech a odpadních vodách

Zadání diplomové práce:

1. Zpracovat literární rešerši na téma stanovení tenzidů v odpadních vodách a ve výluzích z pevných odpadů.
2. Na základě této rešerše zvolit metodu a optimalizovat ji pomocí modelových vzorků.
3. Optimalizovanou metodu použít ke stanovení tenzidů v reálných vzorcích odpadních vod a ve výluzích z pevných odpadů.
4. Zhodnotit získané výsledky a provést jejich interpretaci.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martina Sigetová
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tenzidy patria medzi povrchovo aktívne látky so schopnosťou znižovať povrchové napätie, čo sa využíva hlavne v pracích a čistiacich prostriedkoch. Diplomová práca je zameraná na stanovenie tensidov v odpadoch a odpadných vodách. V teoretickej časti sú opísané základné vlastnosti tensidov, ich rozdelenie, platná legislatíva v EU a v SR v oblasti nakladania s týmito látkami a rôzne analytické metódy stanovovania týchto látok. Záver práce tvorí zhodnotenie výsledkov merania koncentrácie aniónových tensidov, ktoré boli stanovované vo vzorkách odpadnej vody a v kaloch.

ABSTRACT

Surfactants belong to the surface active agents with the ability to reduce surface tension, which is used mainly in detergents and cleaners. The diploma thesis is focused on the determination of surfactants in waste and waste waters. The theoretical part describes the basic properties of surfactants, their distribution, valid legislation in the EU and SR in the field of working with these materials and a variety of analytical methods for the determination of these substances. The conclusion of the thesis is to evaluate the results of measuring the concentration of anionic surfactants, which were determined in samples of waste water and sludge.

KLÚČOVÁ SLOVA

Tenzidy, metódy stanovenia, stanovenie tensidov metylénovou modrou

KEYWORDS

Surfactants, methods of determination, determination of anionic surfactants by the measurement of the methylene blue

SIGETOVÁ, M. *Stanovení tenzidov v odpadoch a odpadných vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 56 s. Vedúci diplomovej práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala prof. RNDr. Milada Vávrovej, CSc. Za odborné vedenie mojej diplomovej práce a obzvlášť by som chcela poďakovať Ing. Marte Skoumalovej za čas, ktorý mi venovala počas riešenia praktickej časti diplomovej práce.

OBSAH

OBSAH	5
1 Úvod.....	7
2 Teoretická časť	8
2.1 Tenzidy	8
2.1.1 Charakteristika tensidov	8
2.1.2 História tensidov	9
2.1.3 Klasifikácia tensidov	10
2.1.4 Iónové tensidy	11
2.1.5 Neiónové tensidy.....	14
2.2 Vlastnosti tensidov	15
2.2.1 Zmäčanie	15
2.2.2 Penivosť.....	15
2.2.3 Suspenzia.....	15
2.2.4 Emulzia.....	16
2.2.5 Solubilizácia	16
2.2.6 Detergencia.....	17
2.2.7 Toxicita.....	17
2.2.8 Biodegradabilita	18
2.3 Platná legislatíva SR.....	19
2.3.1 Právne predpisy EÚ v oblasti uvádzania detergentov na trh.....	19
2.3.2 Právne predpisy SR v oblasti uvádzania detergentov na trh	21
2.3.3 Právne predpisy SR v oblasti životného prostredia.....	22
2.4 Metódy stanovovania tensidov	26
2.4.1 Skupinové metódy.....	26
2.4.2 Titračné metódy.....	27
2.4.3 Chromatografické metódy.....	28
2.4.4 Nukleárna magnetická rezonancia (NMR).....	31
2.4.5 Hmotnostná spektrometria	31
2.4.6 Polarografia	33
3 Experimentálna časť	35
3.1 Odber vzoriek	35
3.2 Úprava vzoriek	35
3.3 Stanovenie aniónových tensidov metylénovou modrou.....	35
3.3.1 Podstata skúšky	35
3.3.2 Odber, úprava a uchovávanie vzoriek pred rozborom	35
3.3.3 Prístroje a pomôcky.....	36
3.3.4 Chemikálie	36
3.3.5 Kalibračné roztoky	36
3.3.6 Pracovný postup	36
3.3.7 Rušivé vplyvy.....	37
4 Výsledky a diskusia.....	38
4.1 Stanovenie kalibračnej krivky	38

4.2	Stanovenie aniónových tensidov v ČOV Brno - Modřice.....	38
4.3	Stanovenie aniónových tensidov v neutralizačnej miestnosti FCH VUT	41
4.4	Stanovenie aniónových tensidov v ČOV VFU Brno.....	44
4.5	Stanovenie aniónových tensidov v kaloch	47
5	Záver.....	50
6	Zoznam použitých zdrojov	52
7	Zoznam použitých skratiek	55
8	Prílohy	56

1 ÚVOD

Životné prostredie je všetko, čo vytvára prirodzené podmienky existencie organizmov vrátane človeka a je predpokladom ich ďalšieho vývoja. Jeho zložkami sú najmä voda, pôda, ovzdušie, horniny a organizmy.

Priemyselná činnosť prináša s pokrokom v uspokojovaní narastajúcich potrieb ľudstva aj rad negatívnych javov. Znečistenie územia vzniká únikom rozličných znečisťujúcich látok do prostredia. Jednotlivé znečisťujúce látky majú svoje charakteristické vlastnosti a ich negatívne pôsobenie na biotu, životné prostredie a človeka je rôzne. Neľahkú úlohu ochrany životného prostredia riešia odborníci prostredníctvom rôznych nástrojov: od ochrany prírody a krajiny cez identifikovanie a spoznanie vplyvov činností na životné prostredie, posudzujú ich dopady na jeho kvalitu, uvedomujúc si prepojenie zložiek životného prostredia riešia integrovaným prístupom prevenciu znečisťovania týchto zložiek, identifikujú a hodnotia existujúce a potenciálne riziká, havárie, záťaž v životnom prostredí a škody na životnom prostredí.

Detergenty a tenzidy sú špecifickou skupinou chemikálií pretože sú používané celoplošne a do kontaktu s nimi prichádza najmä bežná populácia, napr. práce prostriedky sú dnes nenahraditeľnou súčasťou každej domácnosti a spotrebuje sa ich veľké množstvo. Okrem tohto použitia majú detergenty a tenzidy široké uplatnenie aj v potravinárskom, farmaceutickom a textilnom priemysle, v poľnohospodárstve, ako aj pri výrobe papiera a celulózy.

Tieto látky sú problematické najmä z dôvodu svojich vlastností. Vzhľadom k tomu, že pri ich používaní sa tvorí pena a tým sa znižuje množstvo kyslíka vo vode predstavujú nebezpečenstvo predovšetkým pre vodné ekosystémy. Výskyt tenzidov vo vodách predstavuje nebezpečenstvo aj preto, lebo spôsobujú dispergovanie často aj oveľa nebezpečnejších vo vode nerozpustných organických látok a emulgáciu tukov a olejov. Zároveň vo vyšších koncentráciách môžu pôsobiť toxicky pre vodné ekosystémy.

Tenzidy sa nachádzajú najmä v odpadových vodách a ich výskyt a koncentrácia závisí predovšetkým od veľkosti sídla, dennej produkcie detergentov a druhu prevažujúceho detergentu. Kvalita vody a jej zmeny sú nesmierne dôležité z hľadiska identifikácie a kontroly najrôznejších vplyvov, ktorým je voda vystavená a s tým spojeného riadenia jej kvality. Preto je potrebné riešiť problematiku znečistenia povrchových a podzemných vôd a na základe tohto sledovania určiť také opatrenia, ktoré budú viesť k minimalizácii znečistenia vodného prostredia.

Hlavným cieľom právnej úpravy na úseku ochrany vôd a ich racionálneho využívania je dosiahnutie „dobrého stavu“ všetkých vôd a poskytuje nový prístup k ochrane vôd, ktorým sa prešlo od riešenia jednotlivých problémov ku komplexnému prístupu v ochrane a využívaní vôd a s nimi spojených ekosystémov, zachovávaní a zlepšovaniu vodného prostredia, a to najmä z hľadiska stavu, kvality a množstva vôd.

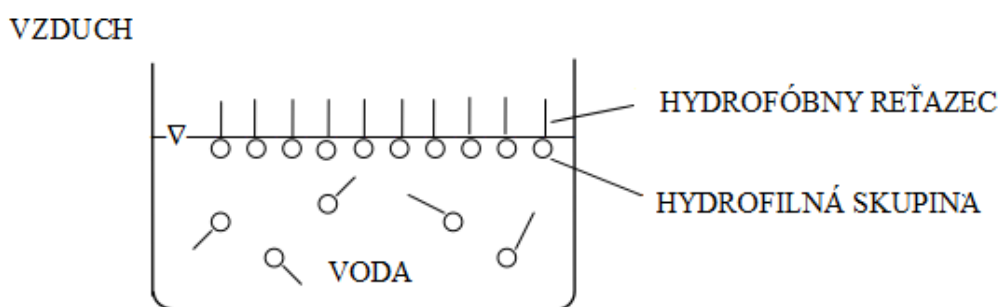
2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Tenzidy

Tenzidy (z latinského tensio) sú povrchovo aktívne látky (PAL), ktoré znižujú povrchové napätie fázového rozhrania. Povrchová aktivita tensidov sa prejavuje penením ich vodných roztokov. Sú hlavnou súčasťou pracích, čistiacich, dispergačných, peniacich a emulgačných prostriedkov. Pre pracie a čistiace prostriedky, ktoré obsahujú okrem tensidov ďalšie prísady sa používa termín detergent [1].

2.1.1 Charakteristika tensidov

Už pri nízkych koncentráciách menia tensidy vo veľkej miere reakčné podmienky na fázovom rozhraní. K zníženiu povrchového napätia dochádza interakciami s disperzným prostredím (výrazné ovplyvnenie energetických pomerov na rozhraní). Podľa potreby môžu tensidy znižovať trenie, rušiť či stabilizovať disperzné systémy, urýchľovať technologické procesy, aktívne sa zúčastňovať na biochemických procesoch v živých organizmoch atď. Tieto špecifické vlastnosti sú dané fyzikálnou a chemickou štruktúrou ich molekúl, ktoré majú asymetrický dipolárny charakter s výrazným dipólovým momentom [2]. Molekula tensidu obsahuje dve štrukturálne odlišné časti – hydrofóbnu a hydrofilnú. Hydrofóbnu časť (nepolárna časť molekuly, ktorá odpudzuje vodu) je najčastejšie tvorená uhlíkovým reťazcom o dĺžke C_{12} až C_{18} a môže obsahovať aromatické jadro [3]. Hydrofilnú časť (polárna časť molekuly, ktorá má veľkú afinitu k vode) tvorí iónová alebo silno polárna skupina, napr. polyglykolether [4].



Obr. č.1: Adsorpcia povrchovo aktívnych molekúl na povrchu vody

Tenzidy rozpustné v olejoch majú lipofilnú a lipofóbnu časť. Keď sú tensidy rozpustné vo vode, molekuly sa snažia znížiť oblasť kontaktu hydrofóbnej časti s vodou tvorbou micel alebo agregátov, v ktorých hydrofóbnu časť je vo vnútri a hydrofilná časť je vystavená pôsobeniu vody. Koncentrácia, pri ktorej dochádza k vzniku micel sa nazýva kritická micelárna koncentrácia (CMC) [5]. V dôsledku dynamickej rovnováhy medzi koncentráciou micel a neagregovaných molekúl tensidu ovplyvňujú micely znižovanie povrchového napätia na rozhraní fáz. Povrchová aktivita tensidu sa na dvojfázovom rozhraní zmenšuje takto:

$$L - G < S - G < L - S < S - S$$

Roztoky tenzidov, ktoré sa vyznačujú pozitívnou adsorpciou tenzidov na fázovom rozhraní, majú menšie povrchové napätie ako čisté rozpúšťadlo. V prípade dvoch navzájom sa nemiešajúcich kvapalín (keď má tenzid hodnotu polarite v rozmedzí oboch roztokov), vyrovnáva tento rozdiel v ich polarite a umožňuje vzájomné premiešanie vo forme emulzie [2].

2.1.2 História tenzidov

Mydlá alkalických kovov sa používajú najmenej 2300 rokov. Je zdokumentované, že slúžili ako výmenný tovar vo Fenícii (dnešný Libanon) 600 rokov p. n. l. Prvé mydlá boli vyrábané zo zmesi vody, zvieracích tukov, popolu z dreva a iných rastlín obsahujúcich uhličitán draselný, ktorá sa varila [6].

Prvé dobre zdokumentované syntetické materiály používané pre ich povrchovo aktívne vlastnosti boli sulfátované oleje – sulfátovaný ricínový olej našiel neskôr uplatnenie pri farbení v textilných technológiách ako olej na tureckú červeň [4]. Vývoj nových, syntetických tenzidov začal v Nemecku počas prvej svetovej vojny v snahe o prekonanie nedostatku dostupných živočíšnych a rastlinných tukov. Tieto materiály boli alkylnaftalénsulfonáty s krátkym reťazcom pripravené reakciami propyl alebo butyl alkoholu s naftalénom a následnou sulfonáciou [6].

V období medzi dvomi svetovými vojnami došlo k základným objavom vedúcim k neskoršiemu veľkému rozvoju syntetických tenzidov. Jednalo sa hlavne o alkylsulfáty získavané sulfatáciou prírodných masných alkoholov, ktoré našli uplatnenie v receptúrach pracích prostriedkov. Pozitívne ovplyvnila vývoj tenzidov aj výroba chlorovaných alkánov, zvládnutie oxidácie alifatických uhlíkovodíkov a výroba syntetických masných kyselín. To umožnilo objavy a rozvoj tenzidov ako napr. alkylbenzénsulfonáty, alkánsulfonáty, sekundárne alkylsulfáty a alkylpolyglykolétery. Počas druhej svetovej vojny sa začal na základe týchto objavov vyrábať prvý kvapalný prací prostriedok z petrochemických surovín, ktorý bol v podstate sekundárny alkylsulfát [4].

Po druhej svetovej vojne došlo k prudkému rozvoju výroby syntetických tenzidov z petrochemických surovín. Dostatok alkánov podmienil rýchly nárast produkcie alkylbenzénov, z nich sa ďalej pripravovali sulfonáciou alkylbenzénsulfonáty, v ktorých bol ako východzia látka použitý tetrapropylénbenzén [4]. ABS materiály rýchlo nahradili všetky dovtedy používané detergenty a v období 1950 až 1965 tvorili viac ako polovicu všetkých detergentov používaných po celom svete. V tej dobe však bolo zistené, že odpadové vody produkujú čoraz väčšie množstvo peny v riekach, potokoch a jazerách po celom svete. Začalo sa skúmanie pôvodu peny, ktoré nakoniec odhalilo, že ABS materiály nemôžu byť úplne degradované bakteriálnymi a ďalšími procesmi vyskytujúcimi sa v čističkách odpadových vôd [6]. Od roku 1961 sa postupne zastavovala výroba biologicky ťažko rozložiteľných tenzidov, ktorá viedla k postupnému zlepšovaniu situácie vo vodnom hospodárstve a celkovo v životnom prostredí. Tetrapropylénbenzénsulfonáty boli nahradené lineárnymi alkylbenzénsulfonátmi, ktoré sa degradovali ľahšie. Ďalšie úsilie sa venovalo vývoju a výrobe syntetických masných kyselín, lineárnych alkánov a alkénov, ktoré poskytovali biologicky dobre rozložiteľné tenzidy [4].

Do roku 1984 bol často používaným tenzidom v detergentoch, farbách, pesticídoch a ďalších alkylfenol ethoxylát. Ukázalo sa, že produkty vzniknuté pri jeho degradácii sú viac toxické

ako on sám, čo nakoniec viedlo k jeho zakázaniu v Európe aj keď v USA sa používa dodnes [7].

2.1.3 Klasifikácia tensidov

Tenzidy možno klasifikovať z viacerých hľadísk:

- na základe ich hydrofóbnej zložky,
- na základe číselnej hodnoty HLB,
- na základe ich aplikačného použitia,
- na základe biologickej degradability,
- na základe návrhu CID,
- na základe systematicky organických zlúčenín,
- na základe ich iónového charakteru [2].

2.1.3.1 Klasifikácia tensidov na základe ich hydrofóbnej zložky

Hydrofóbnou zložku tvoria zvyčajne zvyšky uhlíkovodíkov a ich kyslíkatých derivátov, ktoré môžeme rozdeliť do niekoľkých skupín:

- a) alifatické uhlíkovodíky s reťazcom C₈ až C₂₀,
- b) alicyklické štruktúry uhlíkovodíkov,
- c) aromatické uhlíkovodíky a hydroxilové zlúčeniny,
- d) polymérne aromatické uhlíkovodíky,
- e) alkylované aromatické zlúčeniny,
- f) polymérne lineárne makromolekulové zlúčeniny,
- g) ostatné typy hydrofóbných zvyškov.

Toto rozdelenie je dôležité z hľadiska systematiky hydrofóbného zvyšku molekuly tensidu [2].

2.1.3.2 Klasifikácia tensidov na základe číselnej hodnoty HLB

Hodnota HLB je definovaná ako rovnovážny pomer medzi hydrofilnou a lipofilnou časťou molekuly. Podľa hodnoty HLB môžeme rozdeliť tensidy do týchto aplikačných skupín: emulgátory, zmáčadlá, detergenty a solubilizátory [2].

Tabuľka č. 1: Hodnoty HLB hlavných aplikačných skupín [2]

Rozsah HLB	Aplikačná skupina
3 až 6	emulgátory V/O
7 až 9	zmáčadlá
8 až 18	emulgátory O/V
13 až 15	detergenty
15 až 18	solubilizátory

2.1.3.3 Klasifikácia tensidov na základe ich biologickej degradability

Na základe biologickej rozložiteľnosti tensidov, sa v súčasnosti vyrábané tensidy posudzujú podľa analytických kritérií: biologickej spotreby kyslíka (BSK) alebo podľa výsledku

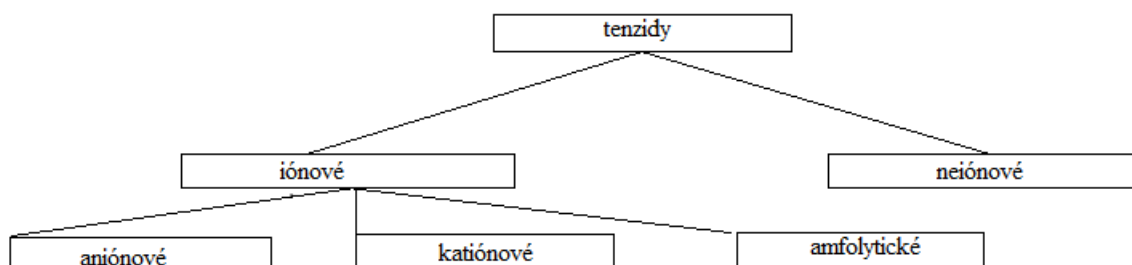
laboratórneho pokusu biologického rozkladu aktivovaným kalom a reakciou na metylénovú modrú. Podľa týchto skúšok sa tenzidy rozdeľujú do troch skupín:

1. ľahko biologicky rozložiteľné – mäkké tenzidy,
2. stredne biologicky rozložiteľné – odbúrateľné tenzidy,
3. ťažko biologicky odbúrateľné – tvrdé tenzidy.

Podľa európskej komisie sa za mäkké tenzidy považujú také produkty, v ktorých má biologická degradabilita hodnotu 90 až 95 % a ako tvrdé tie, v ktorých hodnota biologickej degradability za 14 dní nie je väčšia ako 35 % [2].

2.1.3.4 Klasifikácia tenzidov na základe ich iónového charakteru

Z hľadiska kritérií je pre túto klasifikáciu najdôležitejšia hydrofilná časť molekuly tenzidu. Podľa iónovosti polárnej skupiny rozdeľujeme tenzidy na dve základné skupiny: iónové a neiónové tenzidy. Neiónové tenzidy sú zlúčeniny, ktorých hydrofilné skupiny vo vode nedisociujú a rozpustnosť vo vode umožňuje ich silná afinita k vode [4]. Iónové tenzidy obsahujú funkčné hydrofilné skupiny, ktoré vo vode disociujú, pričom vznikajú záporne alebo kladne nabité ióny alebo ióny, ktorých náboj závisí od pH prostredia. Tieto ióny sú nositeľom povrchovej aktivity. Podľa toho ako sú tenzidy vo vodných roztokoch disociované ich delíme na: [2]



Obr. č. 2: Rozdelenie tenzidov [2]

Povrchová aktivita je daná stavbou molekuly zlúčeniny, ktorá musí obsahovať dlhý hydrofóbny reťazec a aspoň jednu hydrofilnú skupinu. Aniónové tenzidy disociujú na povrchovo aktívny anión, kationové na povrchovo aktívny kation a amfolytické môžu mať aniónový alebo kationový charakter podľa pH prostredia [1].

2.1.4 Iónové tenzidy

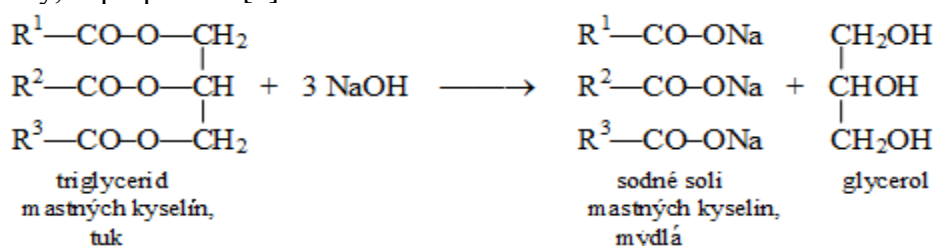
Oddialením časti pôvodnej molekuly v mieste iónovej väzby a vytvorením solvatového obalu okolo každého z iónov účinkom vody, ktorá je polárnym a dobre solvatujúcim prostredím, dochádza po rozpustení tenzidov vo vode k tvorbe iónov [8].

2.1.4.1 Aniónové tenzidy

Z hľadiska podielu na celkovej svetovej produkcii tenzidov a aplikačnej účinnosti ale aj veľkého počtu rôznych druhov tvoria aniónové tenzidy najviac rozšírenú skupinu povrchovo aktívnych látok [8]. Hlavnú skupinu tenzidov tvoria mydlá, sulfáty, sulfonáty a v menšom stupni aj fosfáty [6].

1. Mydlá

Mydlá patria medzi najjednoduchšie a najstaršie tenzidy. Ich obecný vzorec je $R\text{--COONa}$ alebo $R\text{--COOK}$ [4]. Z chemického hľadiska sú to zmesi solí vyšších mastných kyselín s alkalickými kovmi. Mydlá disociujú vo vodných roztokoch na povrchovo aktívne anióny vyšších mastných kyselín a povrchovo neaktívne kationy. Vhodnými surovinami pre ich prípravu sú nasýtené mastné kyseliny s nerozvetveným uhlíkovým reťazcom C_{12} až C_{18} [9]. Základnou surovinou na ich výrobu sú hlavne mastné kyseliny získané z rastlinných olejov a živočíšnych tukov. Vznikajú alkalickou hydrolýzou acylglycerolov s alkalickými lúhmi, táto reakcia sa nazýva zmydelnenie [4]. Potom sa vytvorená emulzia vysolí chloridom sodným a oddelí sa vodná vrstva, ktorá sa spracuje na čistý glycerol. Z hornej časti varného kotla sa odčerpá mydlo do rozprašovacej vákuovej sušičky, kde dochádza k zníženiu obsahu vody. K vysušenému mydlu sa nakoniec pridávajú rôzne prísady, napr. parfém [9].



Obr. č.3: Alkalická hydrolýza acylglycerolu [4]

Hlavnou nevýhodou mydla je jeho nestabilita v tvrdej vode a zrážanie vápenatých a horečnatých solí mastných kyselín, ktoré sú vo vode nerozpustné a nemajú čistiace schopnosti [9]. Náhradou za hore uvedené nevýhody má mydlo niekoľko predností. Vyznačuje sa veľmi dobrými detergentnými a dispergačnými vlastnosťami. Nie je toxické a je ľahko biologicky odbúrateľné [4].

2. Sulfáty

Jedná sa o zlúčeniny na báze solí esterov kyseliny sírovej s organickými hydroxy zlúčeninami [4]. Ich obecný vzorec je $R\text{--O--SO}_3\text{Na}$ a môžu sa syntetizovať nasledujúcimi spôsobmi:

- esterifikácia alkoholu kyselinou sírovou ($\text{ROH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ROSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$)
- adíciou oxidu sírového na alkohol
- adíciou kyseliny sírovej na alkén
- esterifikáciou alkoholu na kyselinu chlorosulfónovú

Vždy nasleduje neutralizácia alkylsírovej kyseliny za vzniku alkalickkej soli [8]. Sulfátové tenzidy získali ich výborný technický význam na základe niektorých faktorov, ako je ich dobrá rozpustnosť vo vode a povrchová aktivita ako aj primeraná chemická stabilita, relatívne jednoduchá syntéza prístupná aj pre nízko nákladovú komerčnú výrobu a ľahko dostupné východiskové materiály z poľnohospodárskych a ropných zdrojov [6].

Medzi významné sulfátové tenzidy patria:

- sulfátové mastné kyseliny
- sulfátové étery
- sulfátové tuky a oleje
- kondenzačné produkty sulfátov vyšších mastných kyselín [6].

3. Sulfonáty

Aj keď sú chemicky podobné sulfátovým tenzidom, sulfonátové tenzidy sa môžu značne odlišovať vo vlastnostiach a chemickej stabilite. Prvýkrát boli vyrobené počas prvej svetovej vojny v Nemecku v dôsledku nedostatku rastlinných a živočíšnych tukov. Boli objavené sodné alkylnaftalénsulfonáty a aj napriek ich slabým detergentným vlastnostiam sa ukázali ako dobré zmáčadlá a sú používané dodnes. Sulfonáty nachádzajú uplatnenie ako emulgačné činidlá a dispergačné činidlá v niekoľkých poľnohospodárskych a fotografických aplikáciách. Povojnová expanzia chemického priemyslu viedla k vývoju nových syntetických sulfonátových tenzidov, ktoré odvtedy získali významné miesto na obchodnom trhu.

Medzi významné sulfonáty patria:

- alifatické sulfonáty (ich obecný vzorec je $R-SO_3^-M^+$)
- alkylaryl sulfonáty
- α -sulfokarboxilové kyseliny a ich deriváty
- zmiešané sulfoestery a amidové tenzidy
- alkylglyceryléter sulfonáty [6].

4. Fosfáty

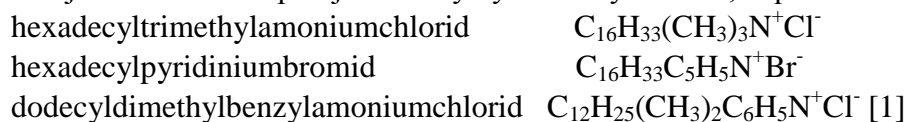
Estery a diestery kyseliny fosforečnej majú obecný vzorec $RO-PO_3^-M^+$, kde R skupina je zvyčajne alkohol s dlhým reťazcom alebo fenol. Majú nízku penivosť, dobrú rozpustnosť vo vode a v mnohých organických rozpúšťadlách a rezistenciu k alkalickému hydrolyze. Fosfátové estery majú všeobecnú nevýhodu oproti iným aniónovým tenzidom kvôli ich vysokej cene. Organofosforové tenzidy vykazujú radu užitočných povrchových vlastností súvisiacich s emulgačnými, zmáčacími, detergentnými a solubilizačnými procesmi. Ekologické problémy v poslednej dobe viedli k redukcii fosfátových tenzidov, hlavne ako pracích práškov, ale aj napriek tomu sú z nich vďaka ich unikátnym vlastnostiam a všeobecnej bezpečnosti užitočné nástroje v celkovom repertoári dnes dostupných tenzidov [6].

2.1.4.2 Kationové tenzidy

Kationové tenzidy tvoria len 5 – 6 % celkovej produkcie tenzidov a sú extrémne užitočné pre ich špecifické vlastnosti. Nie sú dobré detergenty ani penidlá a nemôžu sa zmiešavať s prostriedkami obsahujúcimi aniónové tenzidy. Majú dve veľmi významné funkcie: [10]

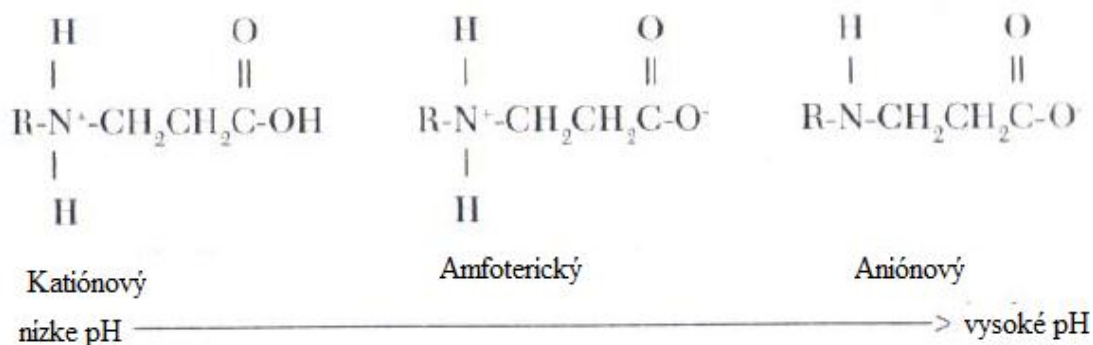
- pozitívne nabitou povrchovo aktívnou časťou molekuly sa adsorbujú na negatívne nabitých povrchoch látok, ktorým udeľujú hydrofóbny charakter [1]. Toto im prepožičiava antistatické a zmäkčujúce účinky na tkaniny a vlasy (aviváže, kondicionéry).
- Mnoho kationových tenzidov je baktericídnych. Používajú sa ako dezinfekčné prostriedky do domácností a nemocníc, ako dezodoranty a antiseptika [10].

Z kationových tenzidov majú najväčší význam kvartérne amóniové a pyridiniové zlúčeniny, ktoré majú v molekule aspoň jeden dlhý hydrofóbny reťazec, napr.:



2.1.4.3 Amfolytické tenzidy

Amfoterné tenzidy obsahujú v nedisociovateľnej časti svojej molekuly anión aj kation a tým je daná ich vlastnosť kombinovať ich v receptúrach s kationovými a aniónovými tenzidmi [11]. Sú charakterizované prítomnosťou dvoch hydrofilných skupín, kyslej (karboxylová alebo sulfoskupina) a zásaditej (amóniové alebo aminoskupiny), ktoré udeľujú molekule amfoterný charakter podľa hodnoty pH (v alkalickom prostredí sa chovajú ako anióny, v kyslom ako kationy) [1].



Obr. č. 4: Charakter amfolytických tenzidov podľa hodnoty pH [12].

Medzi hlavné typy amfolytických tenzidov patria:

- deriváty imidazolinu
- povrchovo aktívne betainy a sulfobetainy
- fosfatidy a príbuzné amfoterické tenzidy [6].

Majú veľmi dobré pracie a čistiacie schopnosti, uplatňujú sa v kozmetickom priemysle, ako aviváže a antistatické prostriedky s mikrobičdnymi účinkami. Ich prednosťou je, že sú kombinovateľné s ostatnými druhmi tenzidov [1].

2.1.5 Neiónové tenzidy

Neiónové tenzidy predstavujú rozsiahlu skupinu povrchovo aktívnych látok, ktorých hydrofilné skupiny vo vode nedisociujú a afinita voči molekulám vody a tým aj rozpustnosť vo vode je podmienená hydratačnými schopnosťami a vzájomnou rovnováhou s hydrofóbnou časťou molekuly [4]. Základné typy neiónových tenzidov sú:

- polyoxyetylenové tenzidy (obecný vzorec je $RX(CH_2CH_2O)_nH$)
- deriváty polyglycerolov (obecný vzorec je $RX(OCH_2CHR'CH_2O)_nH$)
- zmiešané neiónové tenzidy (základný vzorec je $RCONR'(OH)R''$) [6].

Uplatnenie nachádzajú ako emulgátory v pleťových krémoch, v textilnom, v kozmetickom, v potravinárskom priemysle a v poľnohospodárstve, pre ich dobré emulgačné schopnosti, netoxickosť a biologickú matabolizovateľnosť [13].

2.2 Vlastnosti tenzidov

2.2.1 Zmäčanie

Styk vody s povrchom pevného telesa je charakterizovaný vlastnosťou nazývanou zmáčanie. Je to schopnosť kvapaliny rozprestierať sa na povrchu pevného telesa, prípadne prenikať do jeho submikroskopických priestorov. Zmäčanie závisí na veľa faktoroch, ako napríklad na povrchovom napätí kvapaliny, voľnej povrchovej energii, medzipovrchovom napätí na rozhraní fáz, charakteru fyzikálnej a chemickej štruktúry povrchu pevnej fáze, difúzii, adhézii, koncentrácii tenzidu či teplote [4]. Zmäčanie tuhého povrchu kvapalinou je dôsledok silového pôsobenia medzi touhou a kvapalnou fázou. Môže sa ovplyvňovať dvomi rozdielnymi procesmi:

- zmenou medzipovrchového napätia na fázovom rozhraní pridaním tenzidu do kvapaliny
- zväčšením špecifického povrchu tuhej fázy chemickým alebo mechanickým opracovaním, alebo vytvorením adhézneho povlaku na povrchu

Zmäčanie má veľký význam pri spájaní dvoch materiálov lepidlom, pri povrchových úpravách pórovitých substrátov, napr. pri zošľachtovaní dreva [2].

2.2.2 Penivosť

Peny sú disperzné sústavy pozostávajúce z plynových bublín oddelených tenkým filmom kvapaliny, ktoré sú stabilizované tenzidmi. Peny sú termodynamicky nestabilné a podliehajú sebadeštruktívnym procesom kvôli odvodneniu kvapaliny. Penenie je charakterizované penovou kapacitou a stabilitou peny [14].

Praktický význam majú husté a vlhké peny na hasenie požiarov, hlavne pri horení nafty, benzínu a iných horľavín. Dôležitú úlohu zohráva aj vo výrobe pórovitých stavebných materiálov a penových polymérov.

Penenie je nevítané vo vodných tokoch, v odpadových vodách, kde nepriaznivo ovplyvňuje procesy biologického čistenia. Aby sa zabránilo nežiaducemu peneniu, vyvinuli sa rôzne metódy obmedzovania penivosti, ako napríklad rozprášenie inhibítora v jemných kvapôčkach do peniaceho roztoku [2].

2.2.3 Suspenzia

Suspenzie sú heterogénne sústavy obsahujúce jemne rozptýlenú tuhú fázu v kvapaline (kontinuálna fáza) o veľkosti dispergovaných častíc nad 500 nm. Spoločným znakom koloidných alebo hrubo disperzných sústav je ich termodynamická nestálosť. Tieto systémy môžeme rozdeliť podľa faktorov, ktoré ovplyvňujú ich stabilitu na:

- základné – potenciálne,
- dynamické,
- fyzikálno-chemické.

Všetky základné – potenciálne faktory podmieňujú rýchlosť sedimentácie v , ktorá je vyjadrená vzťahom

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{9\eta} \quad [m \cdot s^{-1}]$$

Kde r je polomer guľových čiaŝtočiek,

ρ_1 - hustota vnútornej fázy,

ρ_2 - hustota vonkajšej fázy,

g - gravitačné zrýchlenie,

η - viskozita vonkajšej fázy.

Pri koloidných a hrubo disperzných sústavách môžeme rýchlosť sedimentácie znížiť zmenšením čiaŝtočiek, znížením rozdielom hustôt a zvýšením viskozity disperzného prostredia [2].

2.2.4 Emulzia

Emulzie vznikajú dispergovaním malých kvapiek jednej kvapaliny v druhej, ktoré sú vzájomne nemiešateľné, alebo nepatrne miešateľné. Podľa veľkosti kvapiek ich rozdeľujeme na koloidné a hrubo dispergované emulzie [2].

Aby sa mohla vytvoriť dostatočne stála emulzia, je potrebné aby bola v sústave prítomná ďalšia látka – emulgátor. Aby zabránil spojovaniu kvapiek, adsorbuje sa na povrchu kvapiek a vytvorí na fázovom rozhraní súvislý pružný film. Emulgátory sú najčastejšie povrchovo aktívne látky, ktoré sa pri adsorpcii na fázovom rozhraní orientujú a upravujú polaritu medzi fázami [4].

Fáza emulzie, ktorá je v dispergovanej forme sa označuje ako disperzná alebo vnútorná fáza a fáza, v ktorej prebieha dispergovanie sa označuje ako vonkajšia alebo uzavretá fáza.

Základné typy emulzií: olej vo vode (voda je vonkajšia fáza)

voda v oleji (vonkajšia fáza je olej).

Použitím dostatočne veľkej mechanickej energie sa dá previesť kvapalná látka nerozpustná vo vode do stavu emulzie, ktorej stálosť je však často neuspokojivá, preto treba emulziu stabilizovať vhodnými prísadami. Ideálna emulzia má mať rovnomernú veľkosť častíc. Aby sa dosiahol stupeň disperzity s potrebnou rovnováhou sa v homogenizačných zariadeniach homogenizujú emulzie, ktoré musia byť veľmi stabilné. Jemnosť rozptýlenia nesmie byť extrémna, inak môže nastať „zlomenie“ emulzie [2].

2.2.5 Solubilizácia

Solubilizácia je postup, ktorý sa zakladá na príprave termodynamicky stáleho izotropného roztoku z veľmi málo alebo za normálnych podmienok nerozpustnej látky pridaním jednej alebo viacerých amfifilných zlúčenín [2]. Solubilizácia má značný fyzikálnochemický význam z teoretického hľadiska pri štúdiu štruktúry a dynamiky tvorby micel a mechanizmu enzýmovej katalýzy, ale aj z hľadiska praktických aplikácií ako je detergencia a micelárna katalýza. Solubilizácia sa týka hlavne roztokov obsahujúcich micely alebo častice koloidných rozmerov [4]. Závisí od mnohých faktorov, ako druh solubilizátora a typ jeho štruktúry, solubilizovanej látky, teploty, iónovej sily roztoku či prídavných látok.

Solubilizácia je dôležitý postup na zvyšovanie koncentrácie látok, ktoré sú v určitom prostredí nerozpustné, a preto sa často aplikujú v technickej praxi. Majú špeciálny význam vo farmácii a pri pesticídoch [2].

2.2.6 Detergencia

Detergencia je proces odstraňovania nečistoty zo substrátu ponoreného do vhodného média použitím mechanickej energie v prítomnosti látok, ktoré znižujú adhéziu nečistoty k substrátu. Nečistota je neželateľná látka na povrchu alebo vo vnútri základnej látky, ktorá zapríčiňuje zmenu vzhľadu alebo iných vlastností. Rozoznávame tri modely nečistoty:

- kvapalná nečistota na tuhom povrchu
- nerozpustný pigment na tuhom povrchu
- zmiešaný pigment a kvapalná fáza na tuhom povrchu.

Sily, ktoré pútajú nečistotu k substrátu delíme na:

- mechanické a kapilárne
- elektrostatické
- van der Waalsove a disperzné [2].

Nečistota negatívne ovplyvňuje zmyslovo-estetické hodnoty predmetov, z ktorých je väčšinou najdôležitejší zrak. Úžitkové predmety strácajú znečistením hygienické hodnoty, napr. textilné výrobky strácajú sorpčnú schopnosť a pri znečistení sa zväčšuje množstvo baktérií, vírusov a parazitov. Špeciálnym prípadom je zamorenie rádioaktívnymi látkami. Účinnosť detergentie môže ovplyvňovať druh tenzidu, účinných látok, teplota, čas a mechanická práca [2].

2.2.6.1 Vplyv druhu tenzidu

Pracia účinnosť typických aniónových tenzidov bez prísad sa zväčšuje v poradí alkylarylsulfonany < alkylsírany < mydlá. Pre určité typy tenzidov zase platí, že detergenčný účinok sa zvyšuje so zväčšením počtu uhlíkov v hydrofóbnom reťazci na optimálny počet. Dôležitú úlohu má aj poloha hydrofilnej skupiny v spojení s nepolárnou časťou tenzidu [2].

2.2.6.2 Vplyv účinných prísad

Ako prísady, ktoré zvyšujú ich účinok sa používajú

- alkálie, ktoré zvyšujú dispergačný účinok – odstránenie nečistoty
- soli
- sekvestračné účinné látky (napr. polyfosfáty) – zvyšujú efekt spôsobený sorpciou aniónov, eliminujú nepriaznivý vplyv polyvalentných katiónov
- ochranné koloidy – blokujú uvoľnené čiastočky a zabraňujú spätnému usadzovaniu nečistoty [2].

2.2.7 Toxicita

Keďže tenzidy sa používajú ako detergenty, kozmetické prípravky či prísady do potravín, začala sa systematicky sledovať ich toxicita. Toxicita tenzidov sa posudzuje spravidla podľa nasledujúcich kritérií:

- a) orálna toxicita pri LD₅₀ (LD – smrteľná dávka, LD₅₀ znamená orálnu dávku, pri ktorej zahynie 50 % pokusných zvierat)
- b) účinky na pokožku a oči
- c) účinky na vodné organizmy.

Účinky tensidov na vodné organizmy sa posudzujú z hľadiska živého organizmu v riekach a to hlavne rýb [2].

V súčasnosti vyrábané a používané aniónové tensidy sú z hľadiska humánnej toxikológie prakticky nezávadné [2]. Veľkým problémom je perfluoroaktán sulfonát, ktorý patrí do skupiny nedegrovateľných organických znečisťujúcich látok, a môže spôsobovať respiračné problémy a zvýšiť riziko smrti u novorodencov [15]. Pri neiónových tensidoch sú najmenej jedovaté oxyetylované mastné kyseliny, stredné toxické sú oxyetylované alkylfenoly. Relatívne najväčšia toxicita sa zistila oxyetylovaných alkoholoch a mastných amínoch [2]. Toxicky sa prejavujú predovšetkým kationové tensidy, ktoré sa práve preto používajú ako dezinfekčné prostriedky [1].

Zvlášť náročné požiadavky sa kladú na tensidy používané v potravinárskom priemysle (najčastejšie emulgátory). Môžu sa používať iba také látky, ktoré nie sú jedovaté ani vo forme produktov vznikajúcich vo vnútri organizmu chemickou zmenou tensidu (napr. jeho hydrolýzou). Mali by sa používať látky, ktoré sa v organizme bežne vyskytujú alebo látky, ktorých štruktúra zaručuje po primárnych chemických zmenách vznik fyziologických látok [8].

2.2.8 Biodegradabilita

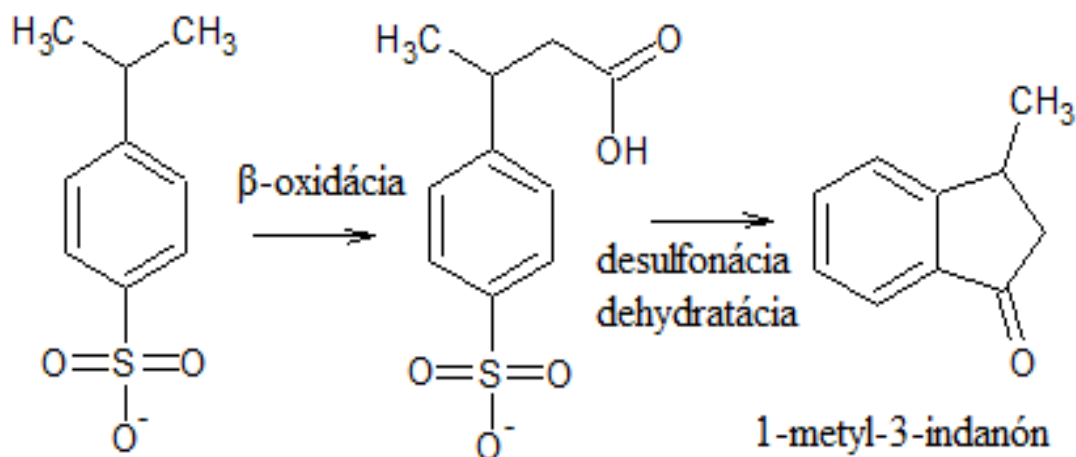
Pojmom biodegradabilita sa všeobecne označuje biochemický rozklad látok spôsobený účinkom živých mikroorganizmov, hlavne baktériami. Určité druhy baktérií sú schopné metabolizovať tensidy, ktoré využívajú ako zdroj energie a ako stavebné látky na biosyntézu vlastného tela. Zvyčajne ide o technické zmesi viacerých kultúr, ktoré biochemickou oxidáciou rozkladajú molekulu tensidu na jednoduchšie zlúčeniny.

Degradácia tensidov je rozdelená do dvoch stupňov:

1. primárna biodegradabilita (strata povrchovoaktívnych vlastností v dôsledku štiepenia mikroorganizmom)
2. totálna degradácia (premena na konečné produkty látkovej premeny) [2].

Biochemický rozklad tensidov prebieha predovšetkým podľa troch obecných platných oxidačných mechanizmov:

- ω -oxidácia,
- β -oxidácia,
- oxidácia aromatického jadra [4].



Obr. č. 5: Schéma biologického odbúrania LAS [16].

Tenzidy sú často ťažko biologicky odbúrateľné a ich biodegradabilita je dôležitým faktorom, ktorý sa stáva kritériom pri praktickom použití tensidov [16].

2.3 Platná legislatíva SR

Detergenty a tensidy sú špecifickou skupinou chemikálií, pretože sú používané celoplošne, do kontaktu s nimi prichádza bežná populácia a bez zvláštnej úpravy sa vypúšťajú do kanalizácie. Cieľom legislatívy SR ako aj legislatívy EÚ je upraviť používanie tensidov tak, aby sa minimalizovali možné riziká pre ľudí a životné prostredie a to od uvedenia výrobku obsahujúceho tensidy a detergenty na trh, manipuláciu s nimi až po jeho finálne zneškodnenie [17].

2.3.1 Právne predpisy EÚ v oblasti uvádzania detergentov na trh

Uvádzanie detergentov na trh v plnom rozsahu podlieha najmä týmto požiadavkám právnych predpisov EÚ.

Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 648/2004 z 31. marca 2004 o aproximácii zákonov členských štátov týkajúcich sa metód testovania biologickej odbúrateľnosti aniónových povrchovo aktívnych látok. Touto smernicou sa mení a dopĺňa smernica 82/243/EHS, 73/405/EHS, 86/94/EHS a 73/404/EHS. Podľa smernice je potrebné tiež definovať pojem pracie a čistiace prostriedky, povrchovo aktívna látka, uviesť jasný popis príslušných druhov biologickej odbúrateľnosti a mali by sa prijať také opatrenia fungovania vnútorného trhu prací a čistiacich prostriedkov, aby sa zabránilo obmedzeniu konkurencie v spoločenstve [18].

Podľa tohto nariadenia: „**Detergent**“ znamená všetky látky alebo prípravky obsahujúce mydlá a/alebo iné povrchovo aktívne látky určené na pracie alebo čistiace procesy. Detergenty môžu byť v akejkoľvek forme (kvapalina, prášok, pasta, tyčinka, hrudka, vylisované kusy a tvary atď.) a môžu byť predávané alebo používané v domácnostiach, alebo predávané alebo

používané na inštitucionálne alebo priemyselné účely. „Povrchovo aktívne látky“ predstavujú všetky organické látky a/alebo prípravky používané v detergentoch, ktoré majú povrchovo aktívne vlastnosti a ktoré pozostávajú z jednej alebo viacerých hydrofilných a jednej alebo viacerých hydrofóbných skupín takého charakteru a veľkosti, že sú schopné znižovať povrchové napätie vody a vytvárať zmáčacie alebo adsorpčné monomolekulové vrstvy na rozhraní vody a vzduchu a schopné vytvárať emulzie a/alebo mikroemulzie a/alebo micely a schopné adsorpcie na rozhraní vody a tuhej látky.

V súvislosti s biologickou odbúrateľnosťou povrchovo aktívnych látok používaných v detergentoch majú teraz podnikatelia uvádzajúci ich na trh dostať od svojich dodávateľov povrchovo aktívnych látok v rámci EÚ a z krajín mimo EÚ písomné potvrdenie (v karte bezpečnostných údajov alebo v osobitnom dokumente) o tom, že povrchovo aktívne látky môžu byť uvádzané na trh bez ďalšieho obmedzenia z dôvodu ich úplnej biologickej odbúrateľnosti. Ak kritériá pre úplnú biologickú odbúrateľnosť nie sú splnené, výnimky môžu byť udelené iba pre určité povrchovo aktívne látky v detergentoch používaných v priemyselnom a inštitucionálnom sektore za podmienok bližšie definovaných v článku 6(1). Pre tento účel sa musí získať písomné potvrdenie o tom, že povrchovo aktívne látky spĺňajú kritérium 80 %-nej primárnej biologickej odbúrateľnosti podľa prílohy II a musí byť kompetentným verejným orgánom pre danú povrchovo aktívnu látku udelená výnimka [19].

Nariadením komisie (ES) č.907/2006 z 20.júna 2006 (ktorým sa mení nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 648/2004 o detergentoch) sa zabezpečuje voľný pohyb detergentov na vnútornom trhu a popritom sa poskytuje vysoká úroveň ochrany životného prostredia a ľudského zdravia tým, že sa pre detergenty ustanovujú pravidlá konečnej biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok, ako aj označovania zložiek detergentov, zabezpečuje spôsob informovania širokej verejnosti o zložení detergentov (na obale) ako aj metódy testovania konečnej biologickej odbúrateľnosti pre povrchovo aktívne látky v detergentoch [20].

Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č.1336/2008 zo 16.decembra 2008 zahŕňa kritériá klasifikácie a označovania látok a zmesí stanovené Globálnym harmonizovaným systémom klasifikácie a označovania chemikálií (GHS) [21].

Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 219/2009 z 11.marca 2009 o prispôsobení určitých nástrojov, na ktoré sa vzťahuje postup uvedený v článku 251 zmluvy, rozhodnutiu Rady 1999/468/ES, pokiaľ ide o regulačný postup s kontrolou [22].

Nariadenie komisie (ES) č. 551/2009 z 25.júna 2009, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 648/2004 z 31.marca 2004 s cieľom upraviť prílohy V a VI k tomuto nariadeniu (zoznam povrchovo aktívnych látok, ktorým bola udelená ako aj zamietnutá výnimka) [23].

Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (EÚ) č.259/2012 zo 14. marca 2012, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 648/2004 z 31. marca 2004, pokiaľ ide o používanie fosfátov a iných zlúčenín fosforu v spotrebiteľských detergentoch určených na pranie a spotrebiteľských detergentoch pre automatické umývačky riadu z cieľom znížiť podiel fosfátov z detergentov a znížiť náklady na odstraňovanie fosfátov v ČOV [24].

2.3.2 Právne predpisy SR v oblasti uvádzania detergentov na trh

Uvádzanie detergentov na trh v plnom rozsahu podlieha predovšetkým týmto požiadavkám platných právnych predpisov SR [25].

Zákon NR SR č. 67/2010 Z.z. o podmienkach uvedenia chemických látok a chemických zmesí na trh a o zmene a doplnení niektorých zákonov (chemický zákon) ustanovuje klasifikáciu, označovanie, balenie chemických látok a chemických zmesí, testovanie látok, kartu bezpečnostných údajov, zásady správnej laboratórnej praxe, podmienky uvedenia látok a zmesí na trh, podmienky uvedenia detergentov na trh, podmienky vývozu a dovozu vybraných nebezpečných látok a vybraných nebezpečných zmesí, práva a povinnosti výrobcov, dovozcov, následných užívateľov a dodávateľov látok a zmesí, pôsobnosť orgánov štátnej správy vrátane kontroly, dohľad nad dodržiavaním ustanovení tohto zákona a osobitných predpisov a ukladanie a vymáhanie sankcií za porušenie tohto zákona a osobitných predpisov [26].

Vykonávacie predpisy k zákonu NR SR č.67/2010 Z.z. (chemický zákon)

Zákon NR SR č. 339/2012 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č.217/2003 Z.z. o podmienkach uvedenia biocídnych výrobkov na trh - tento zákon ustanovuje práva a povinnosti podnikateľov s výnimkou podnikateľov, ktorí vykonávajú poľnohospodársku výrobu a sú zapísaní do evidencie podľa osobitného predpisu, ktorí uvedú biocídne výrobky na trh, a pôsobnosť orgánov štátnej správy pri uvedení biocídnych výrobkov na trh, podmienky autorizácie na uvedenie biocídnych výrobkov na trh alebo podmienky registrácie na uvedenie biocídnych výrobkov s nízkym rizikom na trh, spôsob hodnotenia účinnosti biocídnych výrobkov, biocídnych výrobkov s nízkym rizikom a ochrany pred ich nepriaznivým pôsobením na život a zdravie ľudí alebo zvierat a na životné prostredie, kontrolu a dohľad nad dodržiavaním tohto zákona. Pre účely tohto zákona sú biocídne výrobky látky alebo zmesi, ktoré sú určené na ničenie, odpudzovanie a zneškodňovanie škodlivých organizmov, zabránenie ich škodlivému účinku alebo ochranu proti akémukoľvek škodlivému organizmu akýmkoľvek spôsobom, ktorý nie je len fyzikálnym alebo mechanickým pôsobením. Podľa § 22 odsek 2 tohto zákona: „Ministerstvo vnútra Slovenskej republiky, Ministerstvo obrany Slovenskej republiky a Ministerstvo dopravy, výstavby a regionálneho rozvoja Slovenskej republiky každoročne do 31. augusta zašlú Ministerstvu zdravotníctva Slovenskej republiky správu o prípadoch otráv biocídnymi výrobkami a biocídnymi výrobkami s nízkym rizikom“ [27].

Vyhláška MH SR č. 423/2001 Z.z. o podrobnostiach o metódach kontroly biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v prácach prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch a o ich požiadavkách pri ich uvádzaní na trh [28].

Výnos MH SR č.3/2010, ktorým sa ustanovujú podrobnosti o všeobecných požiadavkách na klasifikáciu, označovanie a balenie nebezpečných látok a zmesí (Ozn. MH SR č.177/2010). Prílohy Výnosu MH SR č.3/2010 obsahujú:

1. Tabuľka A: Zoznam chemických prvkov zoradených podľa atómových čísel (Z);
Tabuľka B: Prehľadná klasifikácia organických látok
2. Výstražné symboly a označenia nebezpečenstva pre nebezpečné látky a nebezpečné zmesi
3. Zoznam označení špecifického rizika upozorňujúcich na nebezpečné vlastnosti látky a zmesi
4. Zoznam označení na bezpečné používanie látky a zmesi

5. Podrobnosti o všeobecných požiadavkách na klasifikáciu a označovanie nebezpečných látok a nebezpečných zmesí
6. Podrobnosti o klasifikácii, balení a označovaní zmesí
7. Podrobnosti o technickej špecifikácii označovania a balenia nebezpečných látok a nebezpečných zmesí
8. Zoznam preberaných právnych aktov Európskej únie [29].

2.3.3 Právne predpisy SR v oblasti životného prostredia

Tenzidy majú predovšetkým prací a emulgačný účinok ako aj peniaci efekt. Tenzidy, ktoré sa používajú v prácach alebo v čistiacich prostriedkoch na zvýšenie čistiaceho účinku sa nazývajú detergenty. Okrem tohto použitia majú široké uplatnenie aj v potravinárskom a v textilnom priemysle, v poľnohospodárstve, ako aj pri výrobe papiera a celulózy.

Vzhľadom na vlastnosti, ktorými detergenty a tenzidy prispievajú ku znečisťovaniu životného prostredia spôsob nakladania s nimi upravujú aj rôzne platné technické predpisy a zákony SR týkajúce sa ochrany a tvorby životného prostredia [30].

2.3.3.1 Oblasť starostlivosti o životné prostredie

Cieľom starostlivosti o životné prostredie je zachovať alebo zlepšiť jeho kvalitu s ohľadom na všetky organizmy vrátane človeka, pri dodržiavaní zásad udržateľného rozvoja. Starostlivosť o životné prostredie sa realizuje ako tvorba životného prostredia (cieľavedomá ľudská činnosť zameraná na optimalizáciu prírodných aj umelých zložiek krajiny) a ako ochrana životného prostredia (zahŕňa činnosti, ktorými sa predchádza znečisťovaniu alebo poškodzovaniu životného prostredia, alebo sa toto znečisťovanie obmedzuje a odstraňuje; zahŕňa ochranu jeho jednotlivých zložiek alebo konkrétnych ekosystémov a ich vzájomných väzieb, ale aj ochranu životného prostredia ako celku).

Oblasť starostlivosti o životné prostredie v SR upravuje predovšetkým nasledovná legislatíva:

Zákon č. 17/1992 Zb. o životnom prostredí v znení zákona NR SR č. 127/1994 Z. z., zákona NR SR č. 287/1994 Z. z., zákona č. 171/1998 Z. z., zákona č. 211/2000 Z. z. a zákona č. 332/2007 Z. z.

Zákon č. 525/2003 Z. z. o štátnej správe starostlivosti o životné prostredie a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení zákona č. 205/2004 Z. z., zákona č. 587/2004 Z. z., zákona č. 15/2005 Z. z. a zákona č. 345/2012 Z. z.

Zákon č. 261/2002 Z. z. o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení zákona č. 525/2003 Z. z., zákona č. 587/2004 Z. z., zákona č. 277/2005 Z. z., zákona č. 515/2008 Z. z. a zákona č. 345/2012 Z. z.

Vyhláška č. 489/2002 Z. z. ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení vyhlášky č. 451/2005 Z. z.

Zákon č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov [30].

Cieľom environmentálnej a výrobkovej politiky Európskej únie je predovšetkým prispieť k trvalo udržateľnému rozvoju. Vstupom SR do Európskej únie v roku 2004 vznikla pre žiadateľov možnosť získať na svoje produkty európsku environmentálnu značku

„Európsky kvet“ (teraz „Environmentálna značka Európskej únie“) podľa nariadenia Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1980/2000, ktoré bolo neskôr revidované a nahradené v súčasnosti platným nariadením Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 66/2010 o environmentálnej značke EÚ. Environmentálne kritériá pre príslušné skupiny produktov na udelenie značky „Environmentálna značka EÚ“ („EU Ecolabel“) sú vydávané formou rozhodnutí Európskej komisie [30].



Obr. č. 6: Značka „Environmentálne vhodný produkt“ [31]

V Slovenskej republike predstavuje environmentálne označovanie produktov jeden z dobrovoľných nástrojov environmentálnej politiky a realizuje sa od roku 1997, kedy bol ministrom životného prostredia vyhlásený Národný program environmentálneho hodnotenia a označovania výrobkov (NPEHOV). Prostredníctvom národnej schémy environmentálneho označovania Ministerstvo životného prostredia SR udeľuje výrobkom a službám, ktoré splnili prísne environmentálne kritériá národnú environmentálnu značku „Environmentálne vhodný produkt“ (EVP). Od roku 2002 podmienky a postup pri udeľovaní a používaní národnej značky upravuje **zákon č. 469/2002 Z. z. o environmentálnom označovaní výrobkov** v znení neskorších predpisov. Vykonávacím predpisom k zákonu je **vyhláška MŽP SR č. 258/2003 Z.z.** Systém udeľovania environmentálnych značiek predstavuje environmentálne označovanie typu I, štandardizované medzinárodnou normou ISO 14024 (STN ISO 14024). Ide o posúdenie zhody produktu s vopred stanovenými environmentálnymi kritériami [32].

Smernica č.0014/2003 udeľuje právo používať značku EVP pre výrobovú skupinu „Pracie prostriedky pre textílie“. *Smernica definuje „tenzidy ako povrchovo aktívne látky, ktorých molekula má difilný charakter, je zložená z lipofilnej a hydrofilnej časti. Podľa iónovosti polárnej skupiny rozdeľujeme tenzidy na dve základné skupiny iónové a neiónové tenzidy. V pracích prostriedkoch predstavujú tenzidy aktívnu zložku. Môžu byť prirodzeného pôvodu (z masných kyselín alebo tukov) alebo syntetické (z ropných látok), čo má vplyv na ich biologickú odbúrateľnosť. Biologická odbúrateľnosť (biodegradabilita) je definovaná ako schopnosť organických látok podliehať biologickému rozkladu pôsobením mikroorganizmov. Biologicky odbúrateľná látka je látka, ktorá sa biologicky rýchle a takmer úplne rozkladá a produkty jej rozkladu neobsahujú látky toxické pre faunu a flóru.“*

Smernica tiež definuje požiadavky na obsah látok neprípustných alebo obmedzene prípustných látok (napr. EDTA, atď.), kritéria ekotoxicity, dávkovanie a účinnosť pracích prostriedkov, balenie a označenie chemických látok obsiahnutých v pracom prostriedku v množstve nad 0,2 % hmotnostných. Plnenie požiadaviek smernice musí byť preukázané platnými dokladmi v zmysle platnej legislatívy o posudzovaní zhody (napr. protokol vydaný akreditovaným laboratóriom oprávneným pre testovanie a analyzovanie pracích prostriedkov na textílie) [33].

Značku EVP pre výrobovú skupinu „Kvapalné čistiace prostriedky“ upravuje **Smernica č. 0016/2002**. Smernica definuje základné pojmy (napr. kvapalné čistiace prostriedky, tenzidy, biodegradabilitu, BSK, atď.), základné požiadavky na platné technické predpisy a predpisy v oblasti ochrany zdravia ľudí a životného prostredia, požiadavky na obsah látok neprípustných alebo obmedzene prípustných látok (napr. EDTA, atď.), kritéria ekotoxicity, dávkovanie a účinnosť čistiacich prostriedkov, balenie a označenie chemických látok obsiahnutých v kvapalnom čistiacom prostriedku. Plnenie požiadaviek smernice musí byť preukázané platnými dokladmi v zmysle platnej legislatívy o posudzovaní zhody (napr. protokol vydaný akreditovaným laboratóriom) [34].

2.3.3.2 Oblasť vodného hospodárstva, ochrany akosti a množstva vôd a ich racionálneho využívania

Ako už bolo spomenuté, tenzidy sa veľmi ťažko odstraňujú a sú ťažko biologicky odbúrateľné. Vzhľadom k tomu, že pri ich používaní sa tvorí pena a tým sa znižuje množstvo kyslíka vo vode predstavujú nebezpečenstvo predovšetkým pre vodné ekosystémy. Výskyt tenzidov vo vodách predstavuje nebezpečenstvo aj preto, lebo spôsobujú dispergovanie často aj oveľa nebezpečnejších vo vode nerozpustných organických látok a emulgáciu tukov a olejov. Zároveň vo vyšších koncentráciách môžu pôsobiť toxicky pre vodné ekosystémy. Tenzidy sa nachádzajú najmä v odpadových vodách a ich výskyt a koncentrácia závisí predovšetkým od veľkosti sídla, dennej produkcie detergentov a druhu prevažujúceho detergentu.

Slovenská štátna vodohospodárska politika je koncipovaná ako súbor zásad a spôsobov praktického používania podporujúcich a obmedzujúcich účinných nástrojov a opatrení na ochranu a hospodárenie s vodou. Zameriava sa na vodu ako súčasť trvalo udržateľného rozvoja a v tejto najmä na zabezpečenie všestrannej ochrany vôd vrátane vodných a od vôd priamo závislých ekosystémov, zachovanie alebo zlepšenie stavu vôd, účelné, hospodárne a trvalo udržateľné využívanie vôd (zabezpečenie dostatočného množstva vody dobrej kvality pri zachovaní hydrologických, biologických a chemických funkcií ekosystémov, prispôbení ľudských činností kapacitným možnostiam prírody), integrovaný manažment povodí, zlepšenie kvality životného prostredia a jeho zložiek [30].

Legislatívne a organizačné predpoklady na realizáciu vodohospodárskej politiky upravujú predovšetkým nasledovné zákony.

- **Zákon č. 364/2004 Z.z. o vodách a o zmene a doplnení zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon)** v znení zákona č. 587/2004 Z. z., zákona č. 230/2005 Z.z., zákona č. 479/2005 Z.z., zákona č. 532/2005 Z.z., zákona č. 359/2007 Z.z., zákona č. 514/2008 Z.z., zákona č. 515/2008 Z.z., zákona č. 384/2009 Z.z., zákona č. 134/2010 Z.z., zákona č. 556/2010 Z.z., zákona č. 258/2011 Z. z., zákona č. 408/2011 Z.z., zákona č. 306/2012 Z.z. a zákona č. 345/2012 Z.z..
- **Nariadenie vlády SR č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.**
- **Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z.z., ktorý je vykonávací predpis k zákonu č. 364/2004 Z.z., ktoré ustanovuje hodnoty ukazovateľov kvality povrchovej vody a kvalitatívnych cieľov povrchových vôd v závislosti od účelu ich využívania.**

- **Vyhláška MPŽPaRR SR č. 418/2010 Z.z. o vykonaní niektorých ustanovení vodného zákona** pre účely Vodného plánu Slovenska je vykonávací predpis k zákonu č. 364/2004 Z.z. (vodný zákon) v znení neskorších predpisov, ktorý sumarizuje požiadavky zákona na hodnotenie kvality vôd.
- **Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 221/2005 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o zisťovaní výskytu a hodnotení stavu povrchových vôd a podzemných vôd, o ich monitorovaní, vedení evidencie o vodách a o vodnej bilancii.**
- **Zákon č. 442/2002 Z.z. o verejných vodovodoch a verejných kanalizáciách a o zmene a doplnení zákona č. 276/2001 Z.z. o regulácii v sieťových odvetviach v znení zákona č. 525/2003 Z. z., zákona č. 364/2004 Z.z., zákona č. 587/2004 Z. z., zákona č. 230/2005 Z. z. a zákona č. 515/2008 Z. z.**
- **Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 315/2004 Z. z., ktorou sa ustanovuje rozsah a početnosť odberu vzoriek a požiadavky na rozsah a vykonávanie rozborov odpadových vôd**
- **Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 636/2004 Z.z. , ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch**
- **Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 684/2006 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o technických požiadavkách na návrh, projektovú dokumentáciu a výstavbu verejných vodovodov a verejných kanalizácií [35].**

2.3.3.3 Právna úprava ochrany ovzdušia

Práva a povinnosti právnických osôb a fyzických osôb pri ochrane ovzdušia pred vnášaním znečisťujúcich látok ľudskou činnosťou a pri obmedzovaní príčin a zmierňovaní následkov znečisťovania ovzdušia, ciele v kvalite vonkajšieho ovzdušia, pôsobnosť orgánov štátnej správy ochrany ovzdušia a obcí (ďalej len "*orgán ochrany ovzdušia*") a zodpovednosť za porušenie povinností na úseku ochrany ovzdušia upravuje **zákon NR SR č. 137/2010 Z.z. o ovzduší [30]**.

2.3.3.4 Právna úprava odpadov

Odpadové hospodárstvo je činnosť zameraná na predchádzanie a obmedzovanie vzniku odpadov a znižovanie ich nebezpečnosti pre životné prostredie a nakladanie s odpadmi v súlade so zákonom o odpadoch. Oblasť odpadového hospodárstva upravuje **zákon NR SR č. 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov**. Podľa tohoto zákona je odpadom hnutelná vec (uvedená v prílohe č. 1 zákona o odpadoch), ktorej sa jej držiteľ zbavuje, chce sa jej zbaviť alebo je v súlade s týmto zákonom alebo osobitnými predpismi povinný sa jej zbaviť.

Vyhláška MŽP SR č. 283/2001 Z.z o vykonaní niektorých ustanovení zákona o odpadoch v znení neskorších predpisov upravuje niektoré ustanovenia zákona o odpadoch.

Odpady sa zaraďujú podľa zoznamu odpadov uvedeného v prílohe č. 1 **Vyhlášky MŽP SR č. 284/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov** do kategórií a druhov s uplatnením postupu uvedeného v prílohe č. 5 tejto vyhlášky. Jednotlivé druhy odpadov sa zaraďujú do skupín a podskupín odpadov. Druhy odpadov sú označené šesťmiestnym číslom. Ak odpad nemožno zaradiť podľa Katalógu odpadov, zaradí sa k takému druhu odpadu alebo

skupine odpadu, ktoré najbližšie zodpovedajú jeho vlastnostiam alebo pôvodu (pozri § 2 Katalógu odpadov) [35].

2.3.3.5 Ochrana prírody a krajiny

Základné práva a povinnosti pri ochrane prírody a krajiny ustanovuje **zákon NR SR č. 543/2002 Z.z. o ochrane prírody a krajiny v znení neskorších zákonov (zákon o ochrane prírody a krajiny)**, kde sa uvádza, že každý je povinný chrániť prírodu a krajinu pred ohrozovaním, poškodzovaním a ničením a starať sa podľa svojich možností o jej zložky a prvky na účel ich zachovania a ochrany, zlepšovania stavu životného prostredia, vytvárania a udržiavania územného systému ekologickej stability. Vytváranie a udržiavanie územného systému ekologickej stability je verejným záujmom [30].

2.3.3.6 Ochrana pôdneho a lesného fondu

Pôda predstavuje základný, v prevažnej miere neobnoviteľný prírodný zdroj. V súčasnosti upravuje ochranu pôdy predovšetkým **zákon NR SR č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy** o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Tento zákon ustanovuje ochranu vlastností a funkcií poľnohospodárskej pôdy a zabezpečenie jej trvalo udržateľného obhospodarovania a poľnohospodárskeho využívania, ochranu environmentálnych funkcií poľnohospodárskej pôdy, ochranu výmery poľnohospodárskej pôdy pred neoprávnenými zábermi na nepoľnohospodárske použitie, postup pri zmene druhu pozemku ako aj sankcie za porušenie povinností ustanovených zákonom.

Zákon NR SR č. 326/2005 Z. z. o lesoch v znení neskorších predpisov upravuje vymedzenie lesných pozemkov a ich ochranu; vlastníctvo lesných pozemkov a využívanie lesov; odborné hospodárenie v lesoch; podporu trvalo udržateľného hospodárenia v lesoch z verejných zdrojov; pôsobnosť orgánov štátnej správy lesného hospodárstva a štátny dozor v lesoch; sankcie za porušenie povinností ustanovených týmto zákonom [30].

2.4 Metódy stanovovania tenzidov

2.4.1 Skupinové metódy

Neiónové tenzidy sa stanovujú ako skupina a ich obsah sa vyjadruje ako koncentrácia zvoleného štandardného tenzidu. Tieto metódy majú niekoľko nedostatkov:

- nízke koncentrácie stanovovaných zlúčenín, prítomnosť interferujúcich látok (je nutná separácia tenzidov zo vzorku, čím dochádza k ich zakoncentrovaniu)
- nízka citlivosť metód voči málo ethoxylovaným tenzidom
- neposkytujú informácie o štruktúre a dĺžke reťazcov analyzovaných zlúčenín [36].

Skupinové metódy sú založené na reakcii hydrofilného poly(oxyetylen)ového reťazca, kde etherovo viazané atómy kyslíku reagujú ako polyoxoniové zlúčeniny, ktoré sa v kyslom prostredí správajú ako zásady. Dochádza k protonácii atómu kyslíku vo väzbe $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ za tvorby oxóniovej soli, ktorá podlieha nukleofilnej substitúcii vhodným aniónom za vzniku komplexnej zlúčeniny. Tvorba polyoxoniovej väzby je závislá na počtu oxyetylenových

jednotiek. Preto sa nedajú stanoviť adukty, ktorých hydrofilný reťazec má menej ako 3 oxyethylenové skupiny.

Pre tvorbu polyoxoniovkej štruktúry je nutná prítomnosť voľnej kyseliny a elektrolytu. Ako kyselina sa najčastejšie používa HCl, ale je možné použiť aj iné kyseliny ako sírovú, dusičnú, benzoovú, octovú. Ako oxoniačný elektrolyt sa okrem obvykle používaného BaCl₂ pridávajú aj iné zlúčeniny, napr. NaCl, NaF, NH₄Cl, Na₂SO₄ a do určitej miery tiež aniónové tenzidy.

K zrážaniu sa používajú napr. kyanoželeznatan draselný, jodoortuťnatan draselný, tetrafenylboritan sodný alebo heteropolykyseliny ako wolframatokremičitá, molybdatofosforečná. Vzniknutý komplex je nutné izolovať a stanoviť. [36]

2.4.2 Titračné metódy

2.4.2.1 Princíp titrácií

Jedná sa o kvantitatívnu analytickú metódu, pri ktorej sa stanovuje koncentrácia analytu vo vzorku. K roztoku stanovovanej látky sa pridáva titračné činidlo o známej koncentrácii až do dosiahnutia bodu ekvivalencie, v ktorom bolo pridané také látkové množstvo činidla, ktoré je chemicky ekvivalentné látkovému množstvu stanovovanej látky. Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa najčastejšie stanovuje vizuálne pomocou chemických indikátorov, ktoré ho indikujú svojou zmenou sfarbenia, prípadne vznikom zákalu či zrazeniny. Bod ekvivalencie sa dá určiť aj meraním vhodnej fyzikálnej veličiny za pomoci vhodných prístrojov (potenciometria, konduktometria) [37].

Potenciometria – elektrochemická analytická metóda založená na meraní rovnovážneho napätia článku, zloženého z mernej (indikačnej) a porovnávacej (referenčnej) elektródy [38]. Elektrický potenciál mernej elektródy závisí na koncentrácii sledovanej látky pričom potenciál porovnávacej elektródy je konštantný. Rovnovážne napätie, ktoré je rozdielom týchto dvoch potenciálov, je mierou koncentrácie sledovanej látky. Výsledkom sú titračné krivky, pri ktorých na základe inflexného bodu (odpovedá bodu ekvivalencie) vieme vypočítať koncentráciu analytu [37].

Metódy odmernej analýzy delíme podľa povahy chemických reakcií, na ktorých sú založené na:

Acidobázické titrácie – ich základom sú protolytické rovnováhy, pri ktorých dochádza k výmene protónov medzi reagujúcimi časticami. Podľa použitého titračného činidla ich delíme na alkalimetrické a na acidimetrické.

Komplexotvorné titrácie – sú založené na komplexotvorných reakciách, pri ktorých vznikajú charakteristické komplexy.

Zrážacie titrácie – sú založené na zrážacích reakciách, ktoré poskytujú málo rozpustné látky (zrazeniny).

Oxidačno-redukčné titrácie – sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení ich oxidačný stupeň [37].

2.4.2.2 Titračné stanovenie iónových tenzidov

Dvojfázové titrácie

Aniónové a kationové tenzidy spolu reagujú za tvorby soli, ktorá je takmer bez výnimky nerozpustná alebo len mierne rozpustná vo vode ale je rozpustná a teda aj extrahovateľná chloroformom. Toto je základom dvojfázovej titrácie iónových tenzidov, ktorá je v súčasnej dobe najviac využívaná analytická metóda na stanovovanie tenzidov.

Detekcia koncového bodu závisí na tom, že aniónové tenzidy reagujú s niektorými kationovými farbivami, a kationové tenzidy s niektorými aniónovými farbivami, za vzniku solí, ktoré môžu byť extrahované chloroformom. Počas posledných 50. rokov bolo vyvinutých veľa variant založených na tomto princípe, pričom niektoré sú takmer identické [3].

Potenciometrické titrácie

Elektrody citlivé na tenzidy sú komerčne dostupné, a môžu sa tiež ľahko vyrobiť v laboratóriu. Môžu byť použité na detekciu bodu ekvivalencie pri titráciách kationových a aniónových tenzidov s tenzidmi s opačným nábojom. Používajú sa rovnakým spôsobom ako sklenené elektrody v acidobázických titráciách [3].

2.4.2.3 Titračné stanovenie neiónových tenzidov

Dvojfázové titrácie

Etoxyláty so šiestimi alebo viacerými jednotkami etylénoxidu tvoria pseudokationové komplexy s kovmi, z ktorých tetrafenylboráty sú nerozpustné alebo mierne rozpustné vo vode [3]. Keďže v prítomnosti aniónových tenzidov sa nedá stanoviť obsah neiónových, pretože ión kovu tvorí iónový pár s aniónovým tenzidom, sa v tomto prípade využíva dvojfázovej titrácie. Pri nej neiónové tenzidy prestupujú do dichlorethanu, zatiaľ čo aniónové tenzidy ostávajú vo vodnej fáze [36].

Potenciometrické titrácie

Metóda je založená na tvorbe komplexov medzi tenzidom a dvojmocným kationom, ktorého koncentrácia je sledovaná selektívnymi elektródami. Ako titračné činidlo sa dajú použiť napr. kationové tenzidy. Titrácia je založená na chovaní zmesových micel a na interakciách medzi neiónovými a iónovými tenzidmi. Aby nedochádzalo k zmene zloženia micel a koncentrácii voľných tenzidov musí sa udržiavať konštantný chemický potenciál titračného činidla [36].

2.4.3 Chromatografické metódy

Chromatografické metódy majú tri hlavné využitia v analýze tenzidov:

- udáva informácie o molekulovej štruktúre (dĺžku reťazca a štrukturálne informácie)
- detekcia jednotlivých tenzidov v produkte
- stanovenie nečistôt alebo kontaminantov z výrobného procesu [3].

2.4.3.1 Princíp chromatografie

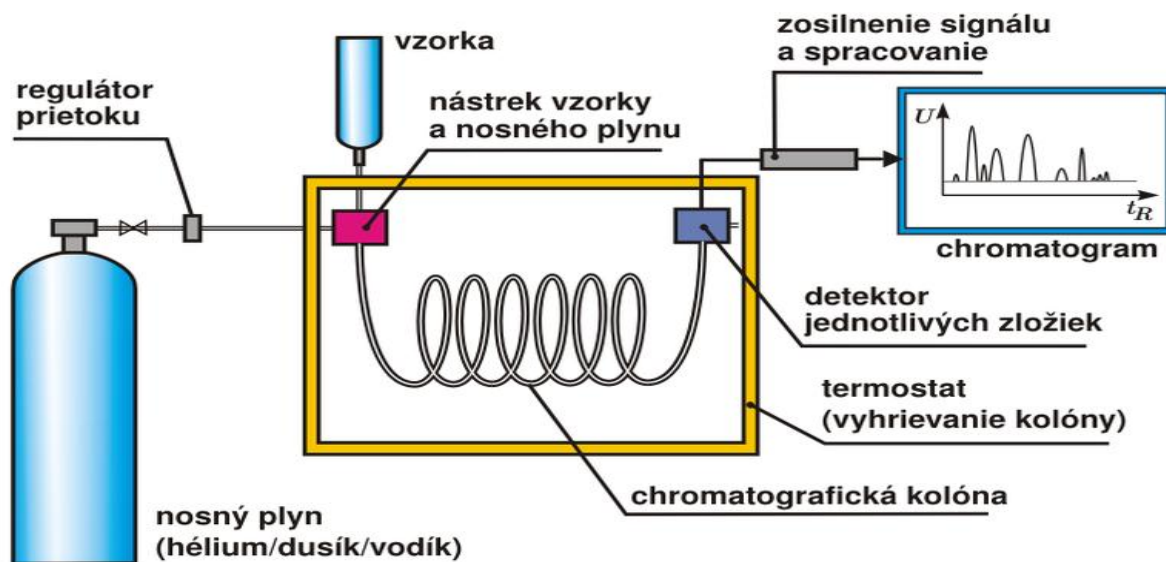
Chromatografia je separačný proces založený na rozdeľovaní zlúčenín medzi dve vzájomne nemiešateľné fázy – pohyblivú (mobilnú) a nepohyblivú (stacionárnu).

Chromatografické metódy sa dajú rozdeliť na základe niekoľkých kritérií:

- Podľa skupenstva mobilnej fázy (plynová, kvapalinová, superkritická fluidná)
- Podľa spôsobu uloženia stacionárnej fázy (kolónová, papierová, na tenkej vrstve)
- Podľa separačného princípu (adsorpčná, rozdeľovacia, ionexová, gelová)
- Podľa spôsobu vyvíjania chromatogramu (elučná, frontálna, vytlačovacia) [37].

2.4.3.2 Plynová chromatografia (GC)

V plynovej chromatografii je mobilnou fázou plyn - vodík, hélium alebo dusík. Podľa stacionárnej fázy ju môžeme rozdeliť na adsorpčnú (GSC), rozdeľovaciu (GLC) alebo na molekulových sieťach [39].



Obr. č. 6: Schéma plynového chromatografu [40]

Aplikácia:

1. Neiónové tenzidy

Neiónové tenzidy s nízkym stupňom ethoxylácie sa dajú stanovovať priamo, vysoko ethoxylované sa musia najprv preniesť na prchavejšie deriváty – napr. acetáty, trimethylsilyl deriváty, methylestery. Ako detektor sa najčastejšie používa FID a postupne narastá aj využitie hmotnostnej spektrometrie [36].

Príklad stanovenia:

- Separácia alkylfenol ethoxylátov a alkohol ethoxylátov na hlinitom povlaku kremennej kapiláry (10 m x 0,53 mm) OV-1 s nosným plynom héliom. Ako detektor sa používa FID s teplotným programom do 325 °C [3].

2. Aniónové tenzidy

Existuje veľká rada detekčných možností a príprav vzoriek na analýzu lineárnych alkylbenzénsulfonátov (LAS).

- Desulfonácia LAS (s kyselinou fosforečnou) na príslušný lineárny alkylbenzén (LAB) nasledovaná separáciou na kremennej kapilárnej kolóne (15 m x 0,32 mm) DB-1 s teplotným programom od 100 °C do 170 °C za minútu s héliom ako nosným plynom a plameňovým ionizačným detektorom (FID).
- LAS a dialkyltetralín sufonát sú prevedené na alkylsulfonyl chloridy reakciou s chloridom fosforečným a potom na ich trifluoroethyl deriváty reakciou

s trifluoroethanolom. Tieto deriváty sú separované na 15 m x 0,25 mm DB-5 s teplotným programom od 125 °C do 230 °C. Hélium je nosný plyn a ako detektor sa používa aniónová chemická ionizácia v hmotnostnej spektrometrii [3].

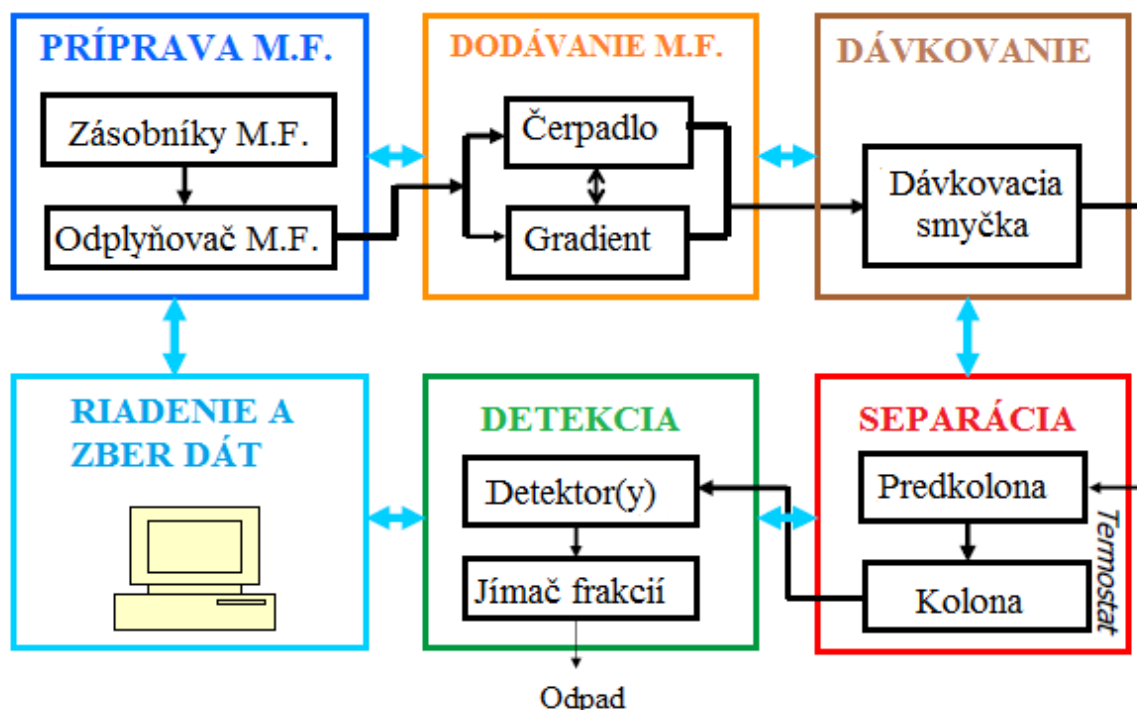
3. *Katiónové tenzidy*

Keďže kationové tenzidy nie sú prchavé, plynová chromatografia môže prispieť k ich analýze iba určením ich alkylových substitúcií. Toho sa dosiahne degradačnými reakciami ako napr.:

- rozdelenie alkylového reťazca môže byť dosiahnuté termálnou dekompozíciou v injektore. K separácii dochádza na 1 m x 2 mm kolóna s 8 % Carbowaxom 20 M (upraveným KOH) na kyselinou umytým Chromosorbom W s teplotným programom od 70 °C do 210 °C pri 8 °C za minútu. Ako nosný plyn sa používa dusík a na detekciu slúži plameňový ionizačný detektor [3].

2.4.3.3 Kvapalinová chromatografia (LC)

Chromatografia je separačný proces pri ktorom dochádza k deleniu zmesi vzorku medzi dve fázy – mobilnú a stacionárnu. V prípade kvapalinovej chromatografie je mobilnou fázou kvapalina. Kvapalinovú chromatografiu môžeme rozdeliť na adsorpčnú, rozdeľovaciu, iónovo výmennú, gélovú permeačnú a afinitnú [39].



Obr. č. 7: Schéma kvapalinového chromatografu [39]

Aplikácia:

1. Neiónové tenzidy

Kvapalinová chromatografia dáva priamu informáciu o rozložení dĺžok reťazcov neiónových tenzidov. Výhodou tejto metódy je, že dokáže zakoncentrovať sledované zložky a vďaka programovateľnému zloženiu eluentu jednotlivé zložky od seba

separovať. Lineárne alkylnbenzénsulfonany sa dajú oddeliť od nonyfenylethoxylátov (NPEO) na kolóne naplnenej GCB (Grafitized Carbon Black) materiálom a NPEO sa potom vymyjú zmesou fosfátového pufru (pH 6,5) s tetraethylamoniumchloridom a metanolom [36].

Alkylfenol ethoxyláty môžu byť zistené UV detektorom. Kolóny a separačné podmienky sú podobné ako u alkohol ethoxylátov. Distribúcia ethoxaméru sa môže určiť na LiChrosorb amínovej kolóne (250 x 4,6 mm) s hexánom / iso-propanolom na vodný iso-propanolový gradientový systém a UV detekciou s vlnovou dĺžkou 277 nm [3].

2. *Aniónové tenzidy*

Lineárne alkylnbenzénsulfáty môžu byť na HPLC stanovené rôznymi procedúrami:

- Na kolóne (250 x 4,6 mm) typu Zorbax C18 s iónovým párom (0,1 M tetrabutylamonium hydrogensulfát s pH 5) acetonitrilový gradientový systém a ako detektory k určeniu hydrofóbnej distribúcie LAS boli použité zároveň detektor s diódovým polom a hmotnostná spektrometria s ionizáciou rýchlymi atómami.

Alkylsulfáty môžu byť separované na syntetizovaných sieťovaných amín-flourouhlíkových polyméroch na kremennej kolóne s 0,2 mM naftalén disulfonátom alebo 35 % acetonitrilom ako mobilnou fázou. Môže sa preukázať nepriama vodivosť aj nepriama fotometrická detekcia. Obdobný postup môže byť použitý aj pre alkánsulfáty [3].

3. *Katiónové tenzidy*

Katiónové tenzidy sú viac prístupné k stanovovaniu na HPLC ako na GC, pretože HPLC môže analyzovať intaktnú molekulu.

Separácia imidazolínových katiónových tenzidov na kolóne (150 x 4,6 mm) typu 3 micron Develosil ODS-3 s 0,1 M chloristanom sodným na metanol/acetonitril/deionizovanú vodu (v pomere 60 : 60 : 5) ako mobilnou fázou a UV detektorom pri vlnovej dĺžke 240 nm. Je tu preukázaná separácia rôznych dĺžok reťazcov alkylových substitúcií [3].

2.4.4 Nukleárna magnetická rezonancia (NMR)

Pri NMR spektrometrii sa meria absorpcia vysokofrekvenčného žiarenia vzorkou, ktorá je umiestnená v magnetickom poli. Zmenou indukcie vonkajšieho magnetického poľa sa dajú meniť energetické rozdiely medzi hladinami a rezonančné (absorpčné) frekvencie [37].

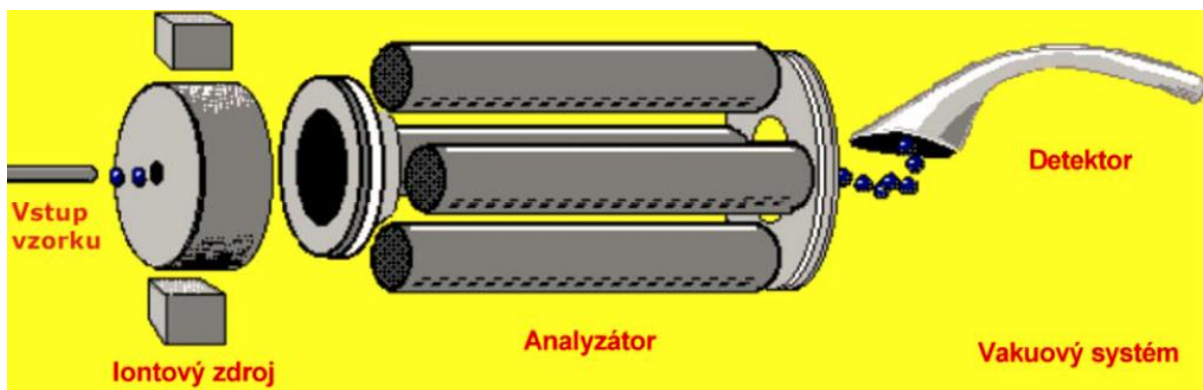
Využitie NMR v analýze tenzidov

Je to veľmi vhodná metóda pre určovanie molekulárnej štruktúry alebo k stanoveniu druhu funkčných skupín prítomných v danom systéme. Keďže je pri NMR vysoká spotreba analytu, nachádza uplatnenie skôr pri charakterizácii čistých zlúčenín [36].

2.4.5 Hmotnostná spektrometria

2.4.5.1 *Princíp*

Je to inštrumentálna analytická metóda používaná k identifikácii zlúčenín. Študovaná zlúčenina je ionizovaná a vzniknuté ióny sa rozdelia podľa ich pomeru hmotnosti k náboju (m/z). Výstupom je hmotnostné spektrum, čo je dvojrozmerný graf závislosti intenzity signálu na pomeru m/z [39].



Obr. č.8: Schéma hmotnostného spektrometru [39]

2.4.5.2 Aplikácia

Bolo by výhodné keby sa dali všetky vzorky ionizovať tvrdými aj mäkkými ionizačnými technikami aby sme získali maximálne informácie o vzorke. Toto však nie je vždy možné, pretože určité ionizačné techniky sú vylúčené povahou vzorky ako je to napríklad u väčšiny kationových a aniónových tenzidov, ktoré nemôžu byť ionizované priamo elektrónovou ionizáciou.

Keďže elektrónová a chemická ionizácia prebiehajú v plynnej fáze, ich aplikácia na analýzu tenzidov je obmedzená. Najlepšie uplatnenie nachádzajú v analýze neiónových tenzidov. Môžu sa používať v spojení GC-MS, LC-MS a SFC-MS [3].

Tabuľka č. 2: Ionizačné techniky používané pre rôzne druhy tenzidov [3]

Typ tenzidu	Požadované informácie			
	Identifikácia v zmesiach	Distribúcia homológov	Štrukturálna informácia	Stopové stanovenie
Aniónové	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami
	Elektrónová ionizácia	Elektrónová ionizácia	Kolízne indukovaná dekompozícia	Derivatizácia nasledovaná GC-MS
Neiónové	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami
	Elektrónová ionizácia	Termosprej	Kvapalinová chromatografia / Ionizácia rýchlymi atómami	
	Chemická ionizácia	Chemická ionizácia	Superkritická fluidná chromatografia / Chemická ionizácia	Lúč častíc
	Termosprej	Superkritická fluidná chromatografia / Chemická ionizácia		
Kationové	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami
			Kolízne indukovaná dekompozícia	
Amfoterické	Ionizácia rýchlymi atómami	Ionizácia rýchlymi atómami	-	Elektrónová ionizácia
	Elektrónová ionizácia			

2.4.6 Polarografia

Polarografia je elektrochemická metóda založená na sledovaní prúdu od premenlivého vnútorného napätia pri elektrolyze skúmaného roztoku s použitím ortuťovej elektródy ako indikačnej elektródy [37].

2.4.6.1 Aplikácia polarografie

Keďže sa tenzidy zhromažďujú na rozhraní voda – ortuť ortuťových kvapiek v polarografu s výslednými zmenami v elektrických vlastnostiach, dajú sa polarografickou metódou detegovať ako skupina. Odozva je závislá na hmotnostnej koncentrácii, bez ohľadu na to, či ide o kationové, aniónové alebo neiónové tenzidy. Aj keď tenzidy nereagujú na klasickú polarografickú reakciu, môžu byť prevedené napríklad nitráciou analytického vzorku na redukívne deriváty [41]. Tenzidy potláčajú polarografické maximum, pričom potláčací účinok je úmerný koncentrácii tenzidu. Tento jav sa dá využiť na meranie nízkych koncentrácií tenzidov hlavne vo vodách ale aj pri stanovení odbúrateľnosti tenzidov [2].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Odber vzoriek

Vzorky odpadnej vody (vždy prítok aj odtok) boli odoberané z čističiek odpadných vôd Brno - Modřice, na Veterinárnej a farmaceutickej univerzite v Brne a v neutralizačnej miestnosti FCH VUT v Brne. Vzorky odpadnej vody sa odoberali v mesiacoch marec – apríl do sklenených fliaš špeciálne čistených tak, aby nedošli ku kontaktu s tenzidmi. Vzorky kalu boli odobraté v čističke odpadných vôd Brno - Modřice.

3.2 Úprava vzoriek

Vzorky kalu boli sušené v sušiarňi nastavenej na teplotu 105 ± 5 °C do konštantnej hmotnosti, kedy bol podiel sušiny vo vzorku 100 %. Pre prípravu 200 ml vodného výluhu bolo navážené do vzoriek 1 – 5 po 1 g sušiny a do vzoriek 6 – 10 po 2 g sušiny. Navážka bola prevedená do sklenených odmerných nádob a bola pridaná destilovaná voda. Extrakcia sa robila kontinuálne na trepačke po dobu cca 24 hodín. Vzorky sa nechali sedimentovať a následne bol výluh prefiltrovaný cez filtračný papier.

3.3 Stanovenie aniónových tenzidov metylénovou modrou

Pre stanovenie aniónových tenzidov bola použitá norma ČSN EN 903 (75 7534).

3.3.1 Podstata skúšky

Aniónové tenzidy tvoria v alkalickom prostredí soli s metylénovou modrou. Tieto soli sa extrahujú chloroformom a extrakt sa premýva kyslým roztokom. Rušivé vplyvy sa odstraňujú extrakciou komplexu aniónového tenzidu s metylénovou modrou z alkalického prostredia s nasledujúcim premývaním extraktu kyslým roztokom metylénovej modrej. Absorbancia separovanej organickej fázy sa meria pri vlnovej dĺžke 650 nm. Vyhodnotenie sa urobí podľa kalibračnej krivky [42].

3.3.2 Odber, úprava a uchovávanie vzoriek pred rozborom

Pri odberu nesmie prejsť pena z hladiny do vzorku. Vzorka sa pri odberu prefiltruje filtrom o strednej veľkosti pórov ($0,45 \pm 0,05$ μm) do čistých sklenených fliaš so sklenenou zátkou a prvých 100 ml filtrátu sa vyleje. Vzorky sa môžu uchovávať v chladničke pri + 4 °C po dobu 24 hodín. Vzorky sa dajú konzervovať pridaním 5 ml chloroformu na 1 000 ml vzorky vody a intenzívnym pretrepávaním. Takto konzervovaná vzorka sa môže uchovávať v chladničke pri +4 °C po dobu 8 dní [42].

3.3.3 Prístroje a pomôcky

UV-VIS spektrofotometer Spectronic Helios Gamma s kyvetami, pH meter, sušiareň, trepačka, analytické váhy, bežné laboratórne vybavenie

3.3.4 Chemikálie

Chloroform (CHCl_3)

Kyselina sírová (H_2SO_4) roztok, 0,5 mol/l

Neutrálna metylénová modrá (vo vode sa rozpustí 0,350 g metylénovej modrej a roztok sa doplní na 1 000 ml)

Kyslá metylénová modrá (v 500 ml vody sa rozpustí 0,350 g metylénovej modrej a pridá sa 6,50 ml kyseliny sírovej, po premiešaní sa roztok zriedi vodou na 1 000 ml)

Tlmivý roztok, pH 10 (vo vode sa rozpustí 24 g hydrogénuhličitanu sodného (NaHCO_3) a 27 g bezvodého uhličitanu sodného (Na_2CO_3) a roztok sa zriedi vodou na 1 000 ml)

Zásobný roztok – 0,1 mg v 1 ml (0,100 g n-dodecylsírany sodného sa rozpustí vo vode a po prídavku 1 ml chloroformu sa doplní na 1 000 ml)

Pracovný roztok – 0,001 mg dodecylsírany sodného v 1 ml (10,0 ml zásobného roztoku sa zriedi na 1 000 ml destilovanou vodou) [42].

3.3.5 Kalibračné roztoky

Kalibračné roztoky sa pripravujú pipetovaním pracovného roztoku do rady deliacich lievikov na 250 ml podľa uvedenej tabuľky a doplnia sa na objem 100 ml vodou.

Tabuľka č. 3: Kalibračné roztoky

objem pracovného roztoku v ml v 100 ml	0	5	10	20	30	50	80	100
obsah n-dodecylsírany sodného v mg/l	0	0,1	0,2	0,4	0,6	1	1,6	2

Absorbancia každého roztoku kalibračnej rady sa zmerala spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 650 nm v kyvetách o hrúbke 10 mm.

3.3.6 Pracovný postup

Do deliaceho lievika sa odmeria 100 ml vzorku odpadnej vody pri predpokladanej koncentrácii do 0,8 mg/l alebo menšie množstvo, ktoré sa doplní vodou na objem 100 ml. Pridá sa 5 ml neutrálneho roztoku metylénovej modrej, 10 ml tlmivého roztoku a 15 ml chloroformu. Pretrepáva sa mierne a rovnomerne v horizontálnej polohe asi 2 krát za sekundu po dobu 1 minúty. Po dvoch minútach odsadzovania sa chloroformová vrstva vypustí do druhého deliaceho lievika, ktorý obsahuje 110 ml vody a 5 ml kyslého roztoku metylénovej modrej. Potom sa to trepe rovnakým postupom ako u prvého deliaceho lieviku

a po 2 minútach odsadzovania sa chloroformová vrstva prefiltruje cez vatú do odmernej banky na 50 ml. Extrakcia alkalického a kyslého roztoku sa ešte dvakrát opakuje ďalšími 10 ml chloroformu. Chloroformový extrakt sa doplní na 50 ml chloroformom a zmeria sa jeho absorbancia spektrofotometrom pri vlnovej dĺžke 650 nm v kyvetách o hrúbke vrstvy 10 mm [42].



Obr. č. 9: Stanovovanie aniónových tensidov metylénovou modrou

3.3.7 Rušivé vplyvy

Titraciu nerušia bežné koncentrácie síranov, chloridov, fosforečnanov, kremičitanov, boritanov, organických a anorganických komplexotvorných látok a neiónových tensidov. Ruší prítomnosť kationových tensidov. Metóda sa nedá použiť pre silne zakalené a zafarbené roztoky.

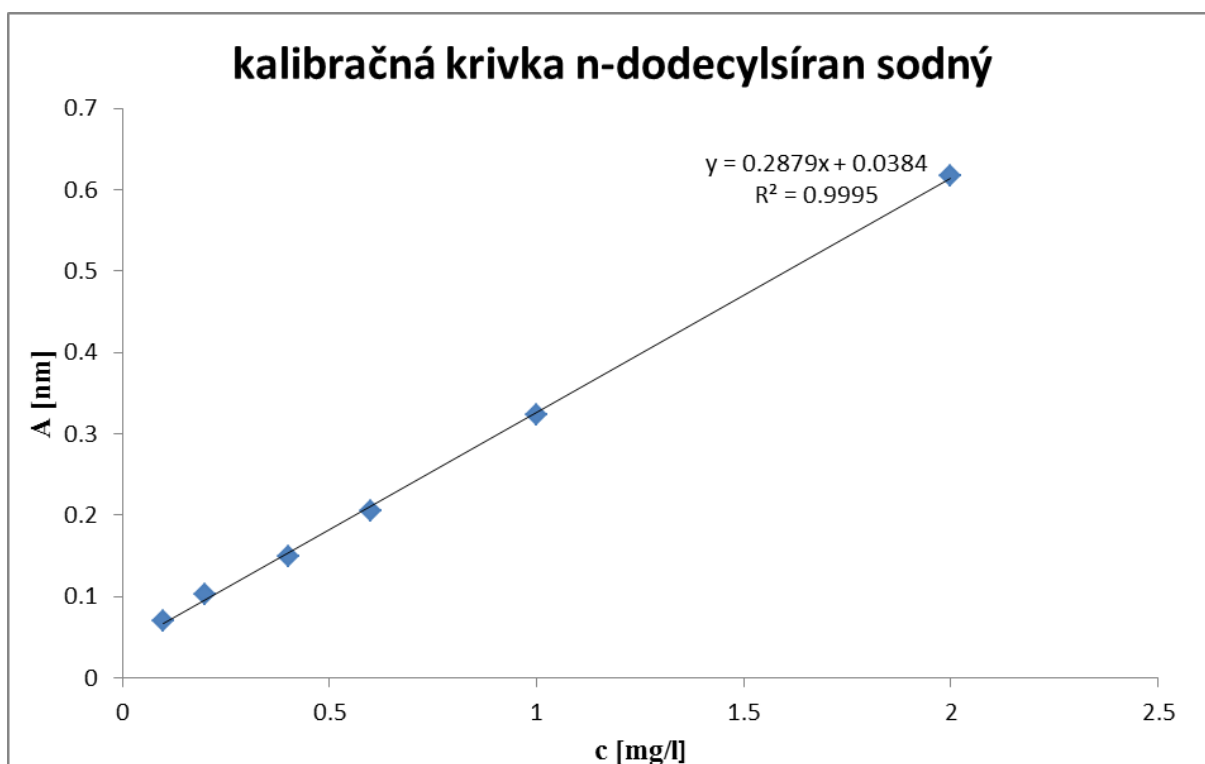
Rušivo sa môže prejaviť aj znečistenie vzorkovnice a technického skla, čistí sa najprv vodovodnou vodou, 10 % roztokom kyseliny chlorovodíkovej v metylalkoholu alebo etylalkoholu technickej čistoty a nakoniec vypláchnutím destilovanou vodou.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tejto kapitole sú uvedené a diskutované výsledky stanovenia, ktoré bolo podrobne popísané v predchádzajúcej kapitole.

4.1 Stanovenie kalibračnej krivky

Kalibračná krivka bola zostrojená zo zistených absorbancií kalibračných roztokov, ktoré sa v grafe vynesú proti koncentrácii n-dodecylsírany sodného v mg/l. Kalibračná krivka bola použitá na výpočet koncentrácií analytických vzoriek spracovaných metódou lineárnej regrese, z ktorej boli získané hodnoty koeficientov kalibračnej funkcie.



Graf č. 1: Kalibračná krivka

4.2 Stanovenie aniónových tenzidov v ČOV Brno - Modřice

Namerané koncentrácie aniónových tenzidov z prítoku ČOV Brno - Modřice sú predložené v tabuľke č. 4 a namerané hodnoty z odtoku v tabuľke č. 5. Vzorky sa stanovovali v troch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Výsledky boli spracované aj graficky (graf. č. 2 – graf č. 4).

Tabuľka č.4: Koncentrácia aniónových tensidov v prítoku ČOV Brno - Modřice

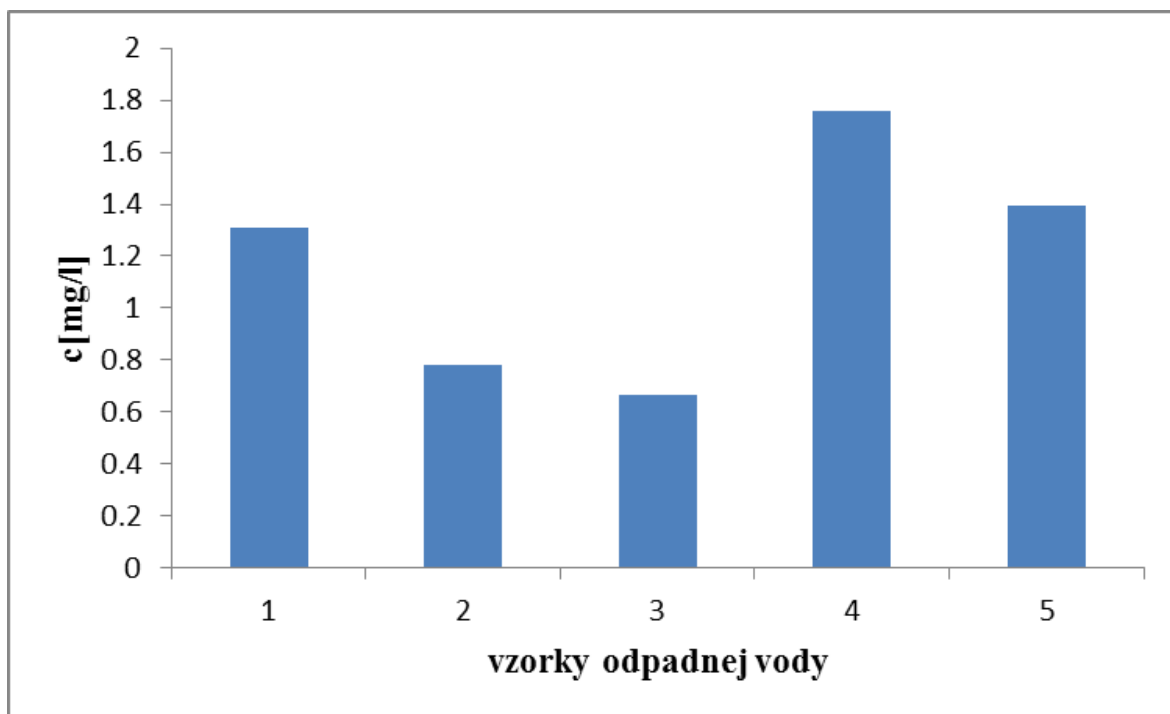
vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,454	1,444	0,386	1,207	0,407	1,280	1,310
2	0,275	0,822	0,267	0,794	0,246	0,721	0,779
3	0,230	0,666	0,222	0,638	0,236	0,686	0,663
4	0,504	1,617	0,607	1,975	0,521	1,676	1,756
5	0,380	1,187	0,481	1,537	0,456	1,451	1,391

Tabuľka č.5: Koncentrácia aniónových tensidov v odtoku ČOV Brno - Modřice

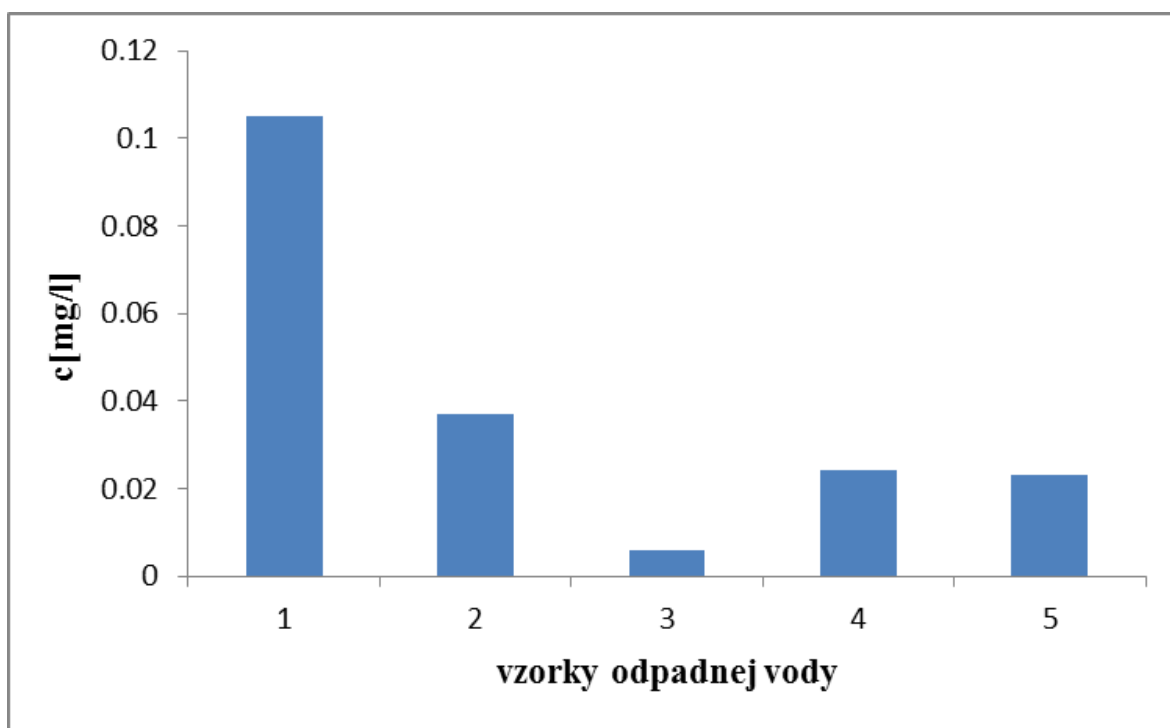
vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,065	0,092	0,063	0,085	0,069	0,106	0,095
2	0,054	0,054	0,045	0,023	0,048	0,033	0,037
3	ND	ND	0,040	0,006	0,040	0,006	0,006
4	0,044	0,019	0,044	0,019	0,048	0,033	0,024
5	ND	ND	ND	ND	0,045	0,023	0,023

ND – nebolo detegované, hodnoty koncentrácií boli pod medzou detekcie

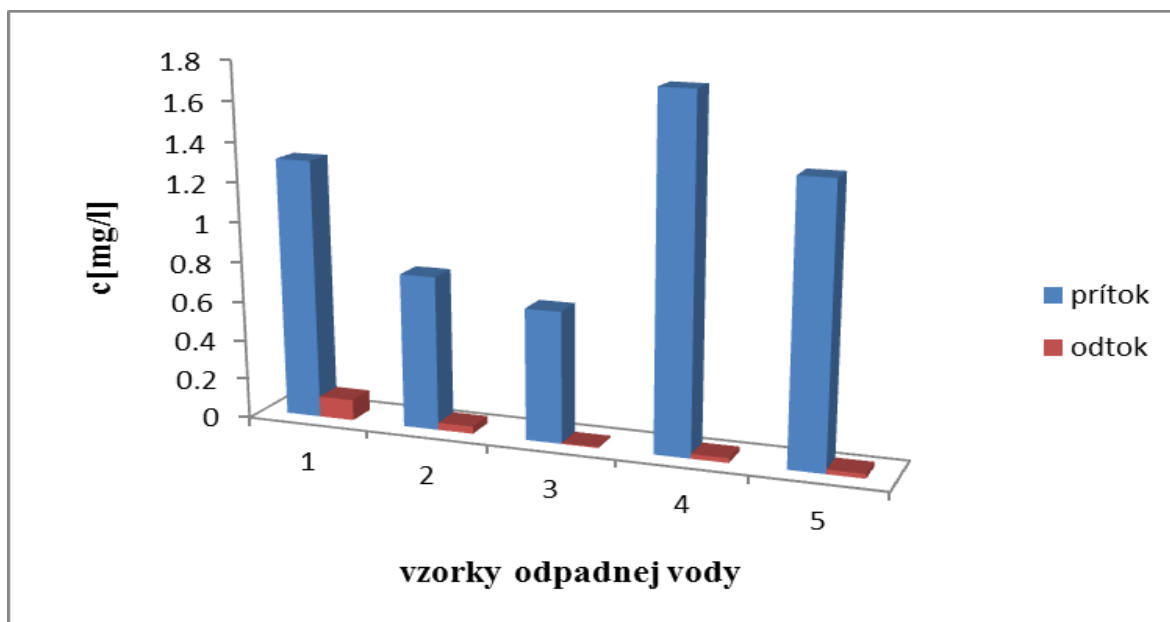
Z výsledkov vyplýva, že zastúpenie aniónových tensidov v prítoku nie je konštantné. Najnižšie nameraná hodnota bola 0,063 mg/l a najvyššia 0,607 mg/l. Pri analýze vzoriek odpadnej vody z odtoku bola najnižšia nameraná hodnota 0,006 mg/l a najvyššia 0,095 mg/l. ČSN pre pitnú vodu pripúšťa 0,2 mg/l aniónových tensidov [16]. Z toho vyplýva, že ČOV Brno - Modřice má výbornú účinnosť na odstraňovanie aniónových tensidov z odpadných vôd. Toto tvrdenie je podporené údajmi v grafe č. 4, kde je porovnanie aritmetického priemeru koncentrácií aniónových tensidov na odtoku a prítoku v ČOV Brno - Modřice a v grafe č. 5 na základe ktorého sa dá konštatovať, že zo vzoriek bolo odstránených cca 92-98 % aniónových tensidov.



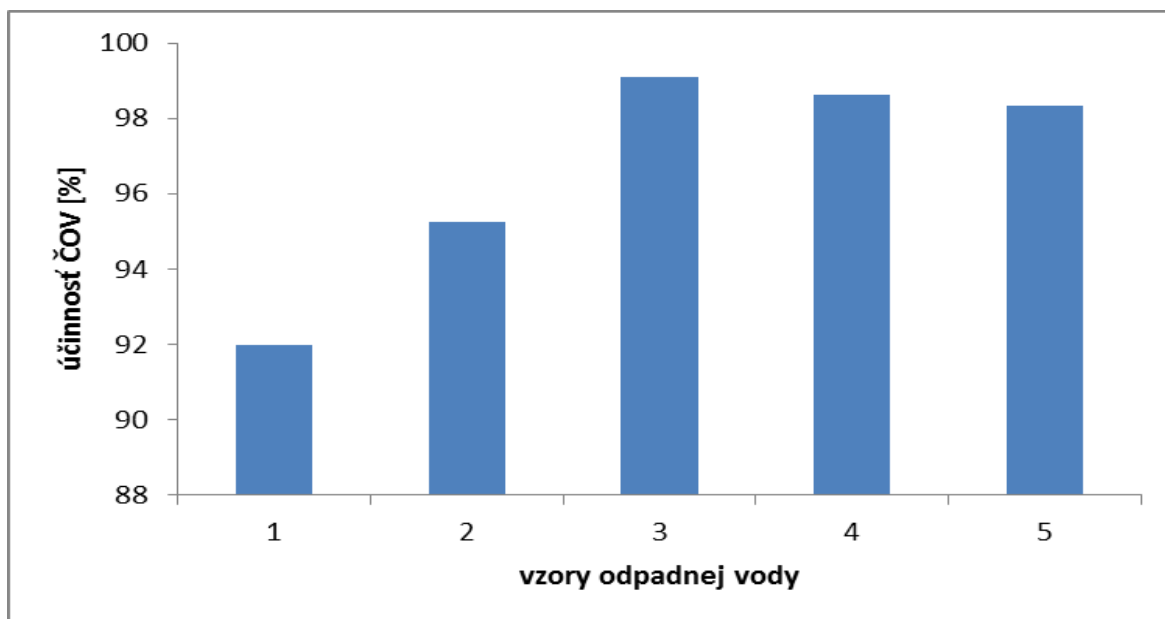
Graf č.2: Koncentrácia aniónových tensidov na prítoku ČOV Brno - Modřice



Graf č.3: Koncentrácia aniónových tensidov v odtoku ČOV Brno - Modřice



Graf č.4: Porovnanie koncentrácie aniónových tensidov na odtoku a prítoku v ČOV Modřice



Graf č. 5: Účinnosť ČOV Brno - Modřice pri jednotlivých vzorkách

4.3 Stanovenie aniónových tensidov v neutralizačnej miestnosti FCH VUT

Namerané koncentrácie aniónových tensidov z prítoku neutralizačnej stanice FCH VUT sú predložené v tabuľke č. 7 a namerané hodnoty z odtoku v tabuľke č. 8. Vzorky sa stanovovali v troch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Výsledky boli spracované aj graficky (graf. č. 6 – graf č. 8).

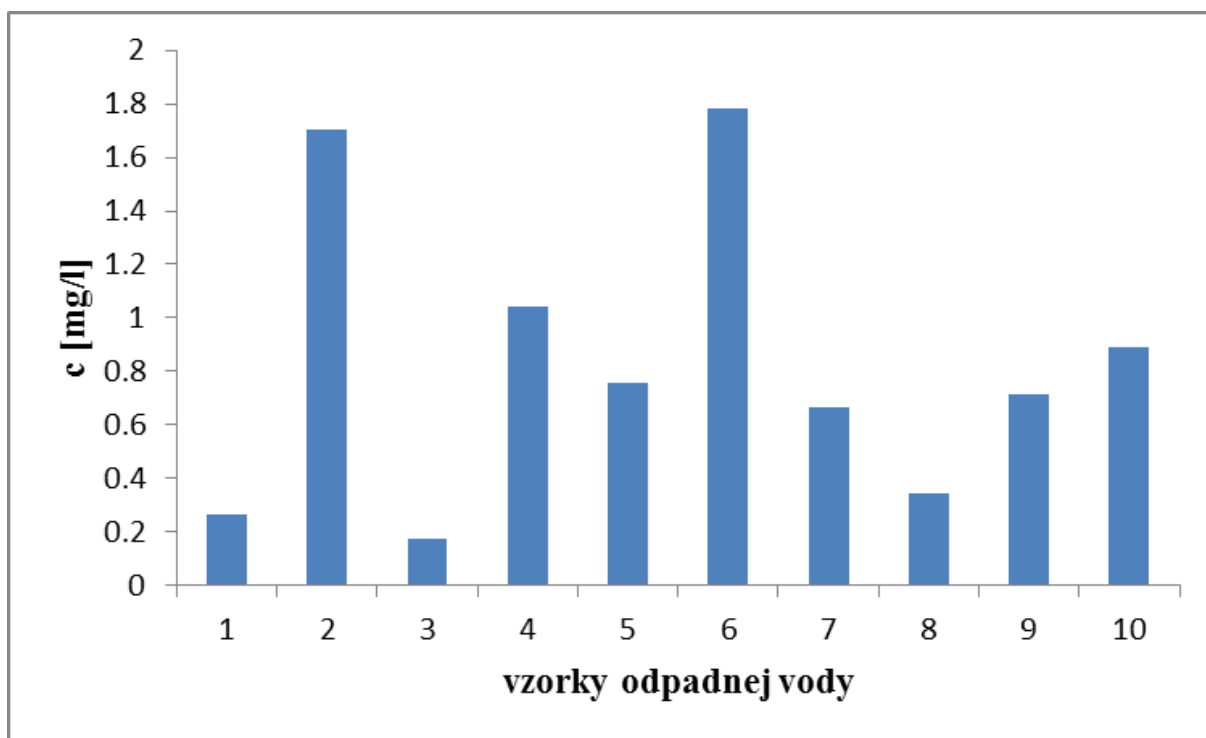
Tabuľka č.7: Koncentrácia aniónových tensidov v prítoku neutralizačnej miestnosti FCH VUT

vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,127	0,308	0,101	0,217	0,114	0,263	0,263
2	0,591	1,919	0,527	1,697	0,470	1,499	1,705
3	0,071	0,113	0,081	0,148	0,112	0,256	0,172
4	0,337	1,037	0,335	1,030	0,346	1,068	1,045
5	0,265	0,787	0,260	0,770	0,242	0,707	0,755
6	0,546	1,763	0,600	1,951	0,508	1,631	1,782
7	0,233	0,676	0,225	0,648	0,231	0,669	0,664
8	0,138	0,346	0,144	0,367	0,132	0,325	0,346
9	0,239	0,697	0,241	0,704	0,250	0,735	0,712
10	0,306	0,929	0,286	0,860	0,294	0,888	0,892

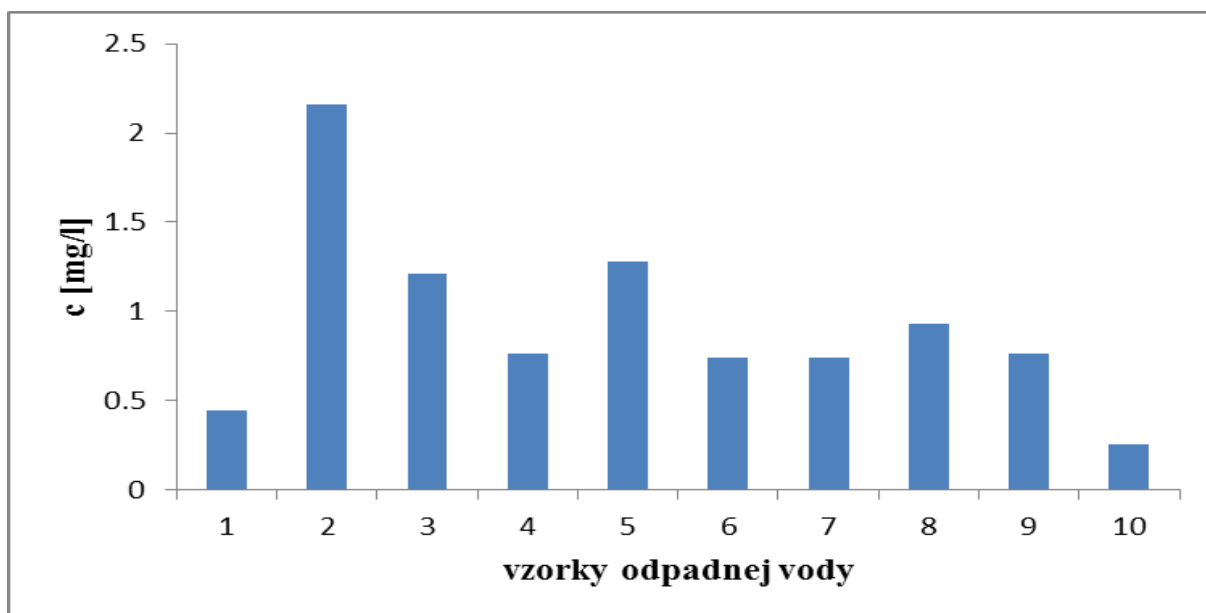
Tabuľka č.8: Koncentrácia aniónových tensidov v odtoku neutralizačnej miestnosti FCH VUT

vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,201	0,565	0,164	0,436	0,132	0,325	0,442
2	0,656	2,145	0,645	2,107	0,679	2,225	2,159
3	0,466	1,485	0,331	1,016	0,364	1,131	1,211
4	0,255	0,752	0,262	0,777	0,259	0,766	0,765
5	0,438	1,388	0,379	1,183	0,403	1,266	1,279
6	0,199	0,558	0,255	0,752	0,304	0,923	0,744
7	0,248	0,728	0,262	0,777	0,246	0,721	0,742
8	0,314	0,957	0,295	0,891	0,309	0,940	0,929
9	0,256	0,756	0,273	0,815	0,245	0,718	0,763
10	0,103	0,224	0,111	0,252	0,120	0,283	0,253

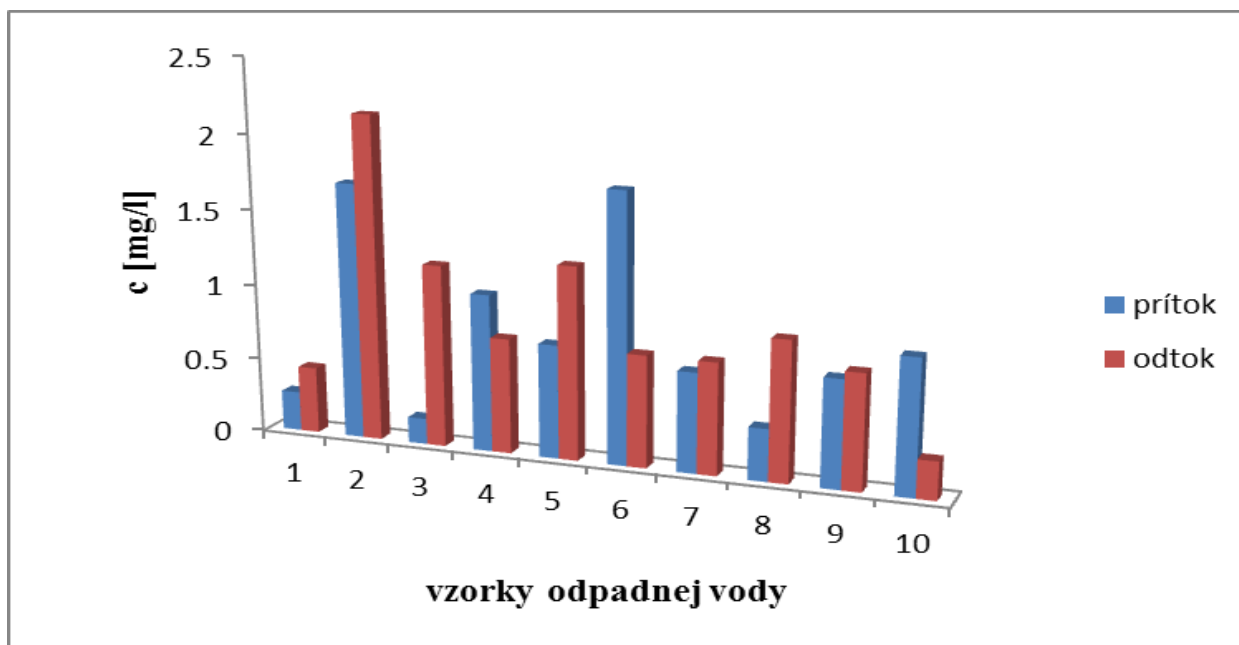
Úprava vody v neutralizačnej stanici FCH VUT spočíva v úprave pH pred odtokom do mestskej kanalizácie, čo nemá priamy vplyv na degradabilitu aniónových tensidov. Z výsledkov stanovenia uvedených v grafe č. 6 a č. 7 a v tabuľkách č.7 a č. 8 je zrejmé, že koncentrácia aniónových tensidov na prítoku a odtoku kolíše. Výsledky znázornené v grafe č. 8 nám ukazujú, že koncentrácie aniónových tensidov na odtoku a prítoku sú niekedy takmer zhodné, v ďalšom prípade sú vyššie na odtoku alebo prítoku. Toto majú pravdepodobne za následok prebiehajúce praktické cvičenia.



Graf č.6: Koncentrácia aniónových tensidov na prítoku neutralizačnej miestnosti FCH VUT



Graf č.7: Koncentrácia aniónových tensidov v odtoku neutralizačnej miestnosti FCH VUT



Graf č.8: Porovnanie koncentrácie aniónových tenszidov na odtoku a prítoku v neutralizačnej miestnosti FCH VUT

4.4 Stanovenie aniónových tenszidov v ČOV VFU Brno

Namerané koncentrácie aniónových tenszidov z prítoku v ČOV VFU v Brne sú predložené v tabuľke č. 9 a namerané hodnoty z odtoku v tabuľke č. 10. Vzorky sa stanovovali v troch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Výsledky boli spracované aj graficky (graf. č. 9 – graf č. 12).

Tabuľka č.9: Koncentrácia aniónových tenszidov v prítoku ČOV VFU

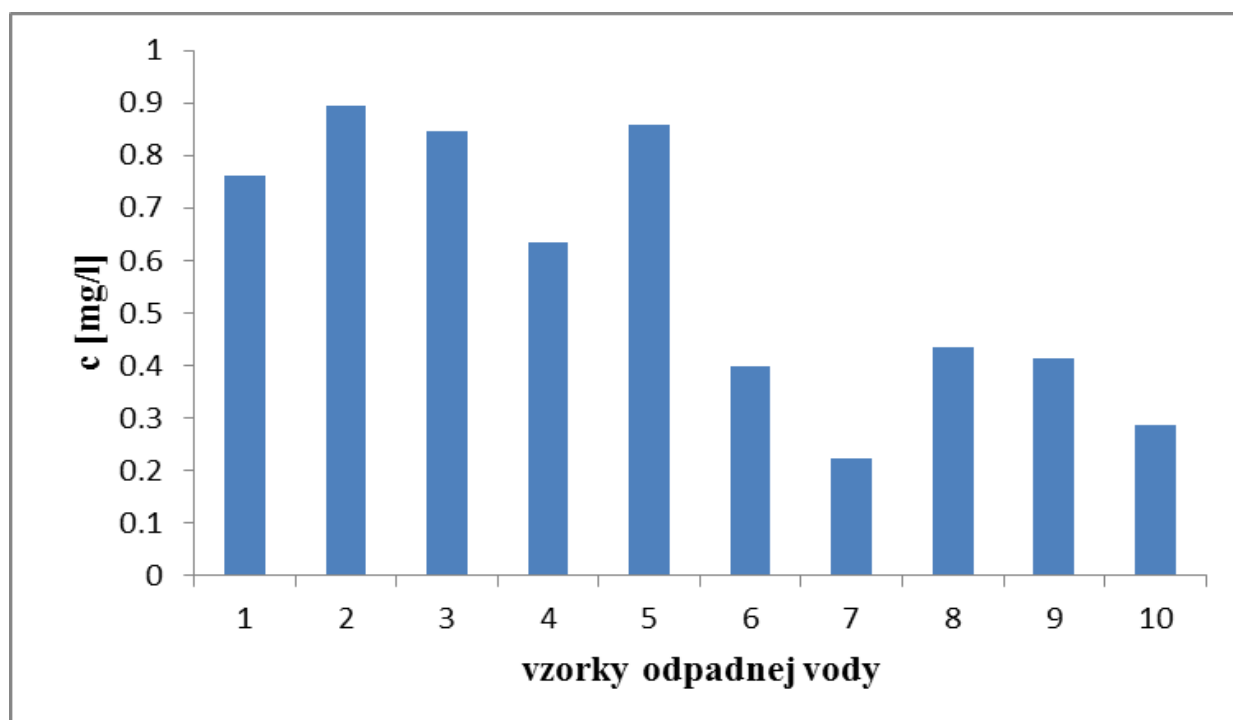
vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,276	0,825	0,273	0,815	0,224	0,645	0,762
2	0,342	1,055	0,279	0,836	0,267	0,794	0,895
3	0,302	0,916	0,253	0,745	0,291	0,877	0,846
4	0,211	0,600	0,204	0,575	0,249	0,732	0,635
5	0,286	0,860	0,254	0,749	0,316	0,964	0,858
6	0,154	0,402	0,143	0,363	0,163	0,433	0,399
7	0,091	0,183	0,098	0,207	0,118	0,276	0,222
8	0,170	0,457	0,163	0,433	0,158	0,415	0,435
9	0,168	0,450	0,145	0,370	0,159	0,419	0,413
10	0,124	0,297	0,119	0,280	0,120	0,283	0,287

Tabuľka č.10: Koncentrácia aniónových tenszidov v odtoku ČOV VFU

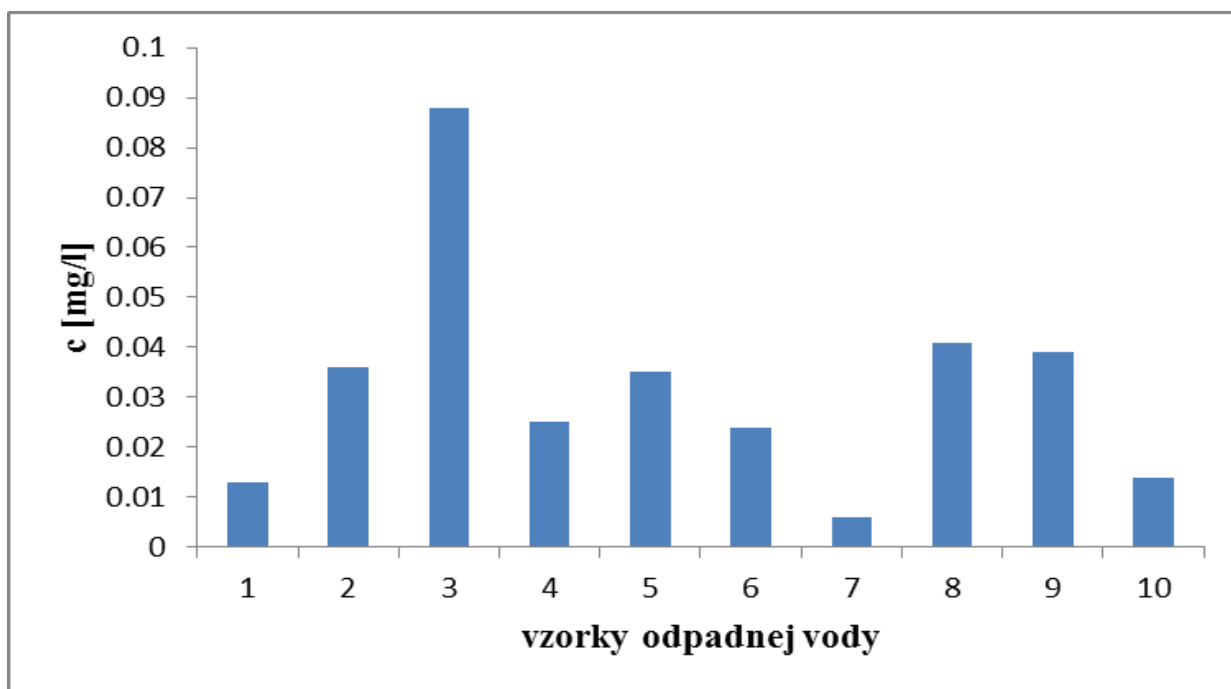
vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Meranie 3		priemerná koncentrácia
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]
1	0,041	0,009	ND	ND	0,043	0,016	0,013
2	0,049	0,037	0,056	0,061	0,041	0,009	0,036
3	0,062	0,082	0,069	0,106	0,060	0,075	0,088
4	0,051	0,044	0,040	0,006	0,046	0,026	0,025
5	0,043	0,016	0,054	0,054	ND	ND	0,035
6	0,048	0,033	0,040	0,006	0,048	0,033	0,024
7	0,040	0,006	ND	ND	0,040	0,006	0,006
8	0,047	0,030	0,060	0,075	0,044	0,019	0,041
9	0,047	0,030	0,056	0,061	0,046	0,026	0,039
10	0,044	0,019	0,041	0,009	ND	ND	0,014

ND – nebolo detegované, hodnoty koncentrácií boli pod medzou detekcie

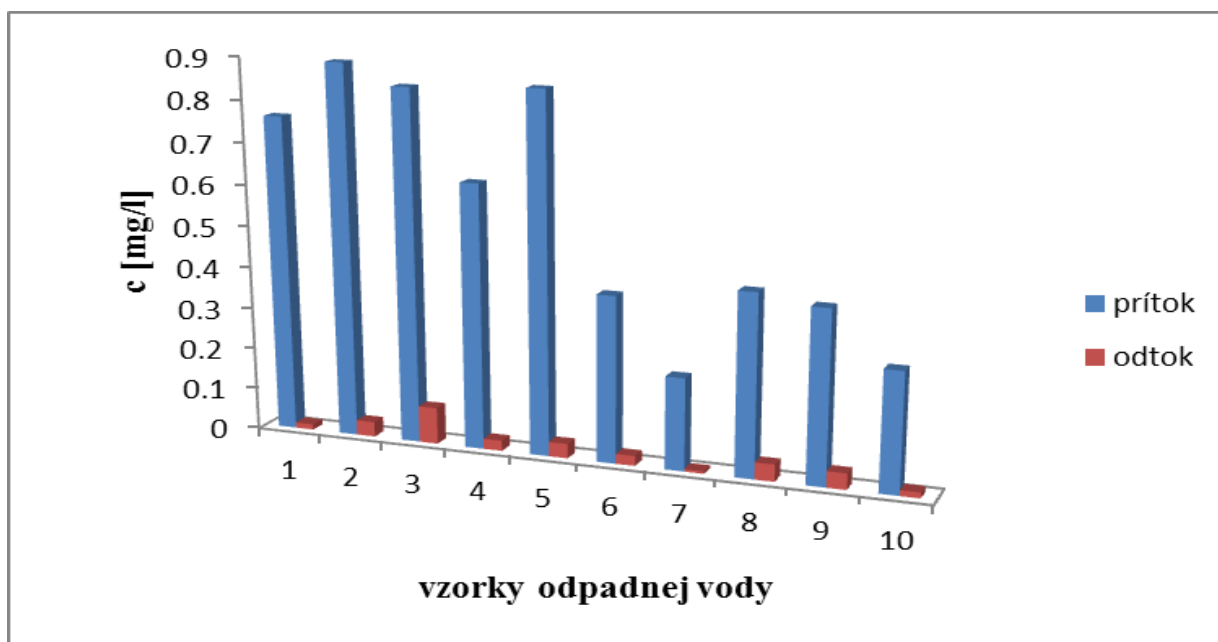
Vzorky č.1 – 5 boli odoberané na odtoku a prítoku z ČOV VFU v Brne od 25. 3. – 29. 3. a vzorky č. 6 – 10 od 8. 4. do 12. 4. (každý deň ráno o 9:00 hod.). Z tabuľky č. 9 a grafu č. 9 vyplýva, že koncentrácie aniónových tenszidov na prítoku z prvej etapy odoberania sú rádovo vyššie ako z druhej etapy, čo ale neplatí pri odtoku, kde sú rozdiely v koncentráciách aniónových tenszidov nepatrné. Toto je znázornené v tabuľke č. 10 a v grafe č. 10. Pre prehľadnosť boli dáta ešte spracované v grafe č. 11, z ktorého je zrejmé, že technologické zariadenie v ČOV VFU v Brne vykazuje výbornú účinnosť na odstraňovanie aniónových tenszidov z odpadnej vody. Toto tvrdenie je podporené údajmi z grafu č. 12, v ktorom je znázornená účinnosť ČOV. Na jeho základe sa dá konštatovať, že zo vzoriek bolo odstránených cca 90 – 98 % aniónových tenszidov.



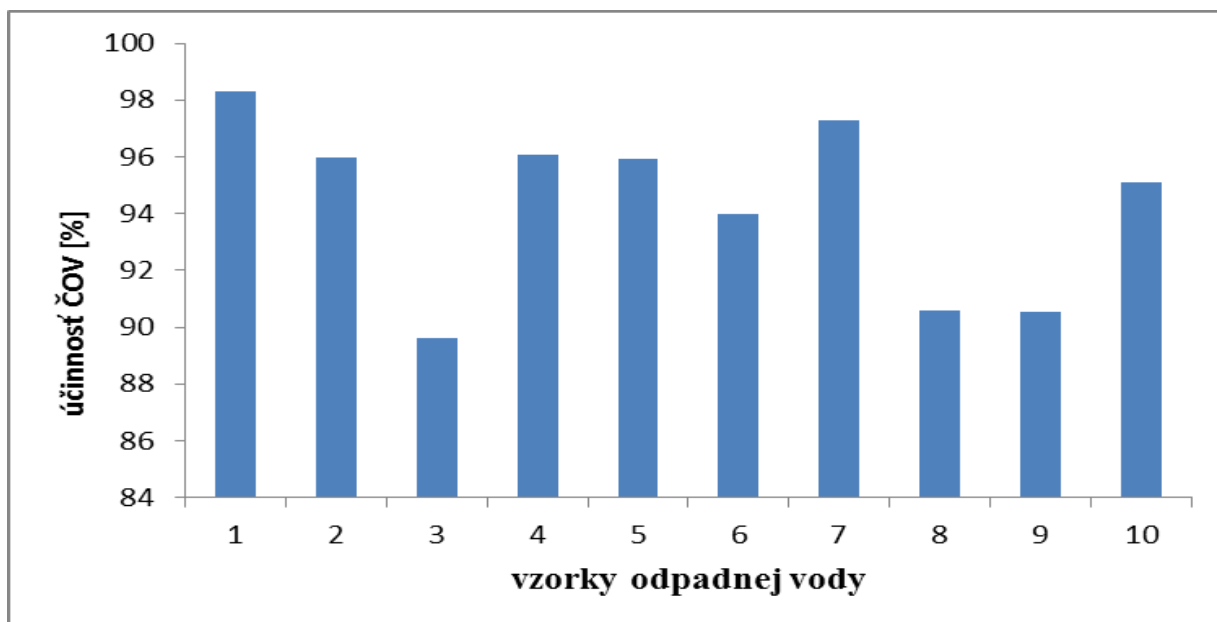
Graf č.9: Koncentrácia aniónových tensidov na prítoku ČOV VFU v Brne



Graf č.10: Koncentrácia aniónových tensidov v odtoku ČOV VFU v Brne



Graf č.11: Porovnanie koncentrácie aniónových tensidov na odtoku a prítoku v ČOV VFU v Brne



Graf č.12: Účinnosť ČOV VFU v Brne pri jednotlivých vzorkách

4.5 Stanovenie aniónových tensidov v kaloch

Namerané koncentrácie aniónových tensidov v kaloch odobraných z ČOV Brno - Modřice sú predložené v tabuľke č. 11 a č. 12. Vzorky sa stanovovali v dvoch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Koncentrácie aniónových tensidov boli prepočítané na množstvo tensidov v 1 kg sušiny vzorku. Výsledky boli spracované aj graficky (graf. č. 13 – graf č. 15).

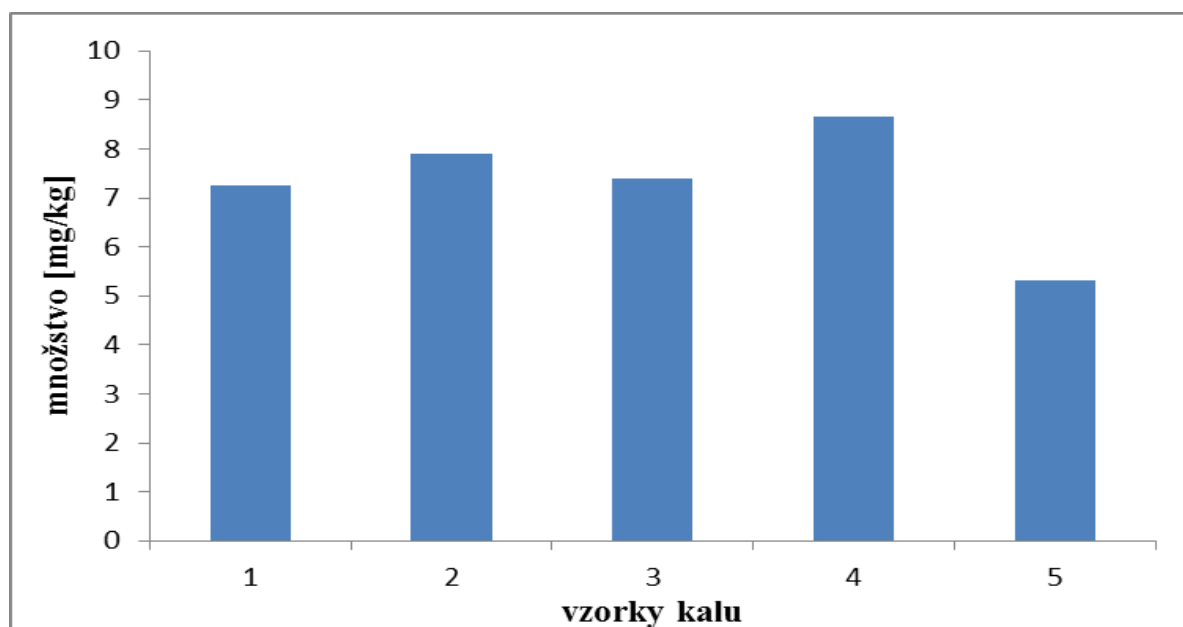
Tabuľka č.11: Stanovenie aniónových tensidov v sušine o hmotnosti 1 g

vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Priemerná koncentrácia	Množstvo aniónových tensidov
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]	[mg/kg]
1	0,235	0,683	0,259	0,766	0,725	7,25
2	0,263	0,780	0,268	0,797	0,789	7,89
3	0,233	0,676	0,270	0,804	0,740	7,40
4	0,295	0,891	0,281	0,843	0,867	8,67
5	0,178	0,485	0,205	0,579	0,532	5,32

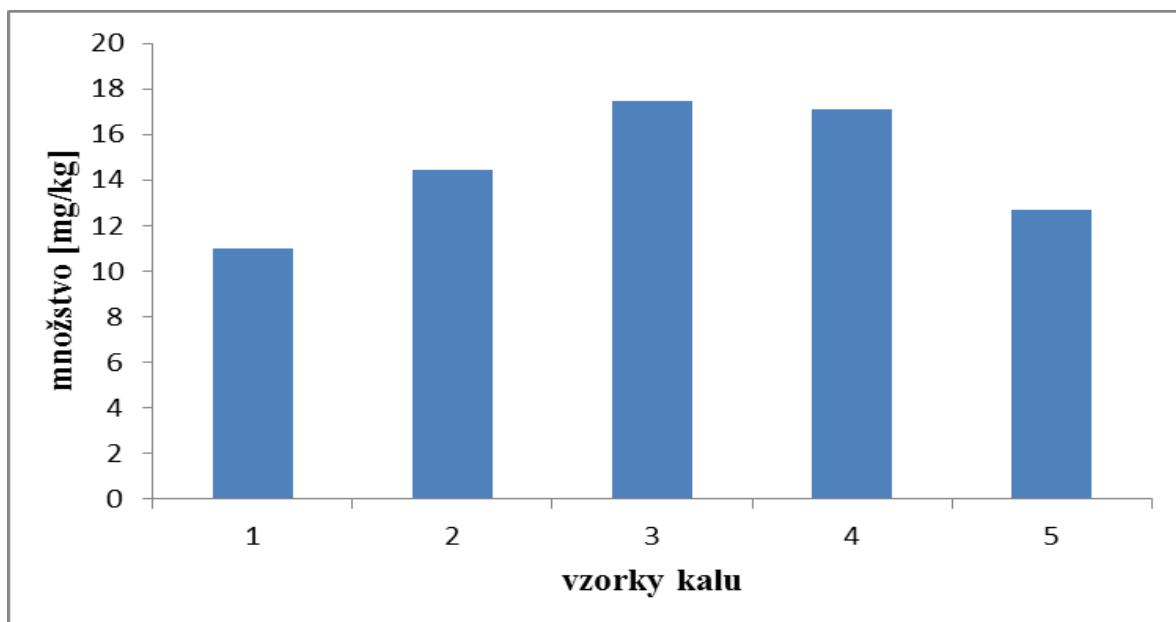
Tabuľka č.12: Stanovenie aniónových tensidov v sušine o hmotnosti 2 g

vzorka	Meranie 1		Meranie 2		Priemerná koncentrácia	Množstvo aniónových tensidov
č.	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	A (650 nm)	c [mg.l ⁻¹]	c [mg.l ⁻¹]	[mg/kg]
1	0,322	0,985	0,387	1,211	1,098	10,98
2	0,440	1,395	0,467	1,489	1,442	14,42
3	0,553	1,787	0,530	1,708	1,747	17,47
4	0,535	1,725	0,528	1,701	1,713	17,13
5	0,384	1,200	0,423	1,336	1,268	12,68

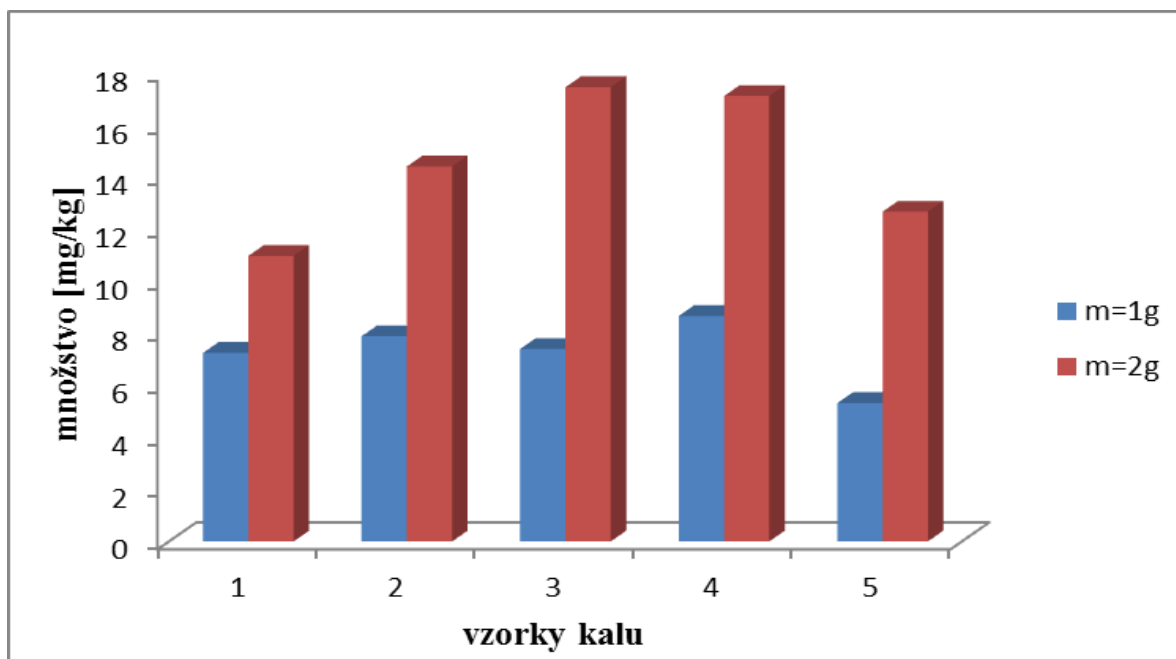
Z tabuľky č. 11 a grafu č. 15 vieme zistiť, že množstvá aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 1 g pohybujú v rozmedzí 5,32 až 8,67 mg/kg a z tabuľky č. 12 a grafu č. 16 je zrejmé, že sa množstvá aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 2 g pohybujú v rozmedzí 10,98 až 17,47 mg/kg. Z grafu č. 15 sú viditeľné takmer dvojnásobné rozdiely v množstve aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 1 g a 2 g.



Graf č. 13: Množstvo aniónových tensidov v sušine o hmotnosti 1 g



Graf č. 14: Množstvo aniónových tensidov v sušine o hmotnosti 2 g



Graf č. 15: Porovnanie množstva aniónových tensidov v sušine o hmotnosti 1 g a 2 g

5 ZÁVER

V diplomovej práci bola riešená aktuálna problematika tensidov v odpadových vodách a kaloch.

Práca bola rozdelená na teoretickú a praktickú časť. Teoretická časť predstavuje kompletnú rešerš zameranú na danú problematiku.

V rámci riešenej diplomovej práce bola praktická časť zameraná na stanovenie aniónových tensidov spektrofotometrickou metódou. Pre meranie bol použitý UV-VIS spektrofotometr Spectronic Helios Gamma s kyvetami metódou využívajúcou reakcie tensidov s metylenovou modrou. Aniónové tensidy boli stanovované vo vzorkách odpadovej vody a v kaloch, ktoré boli odoberané z čističiek odpadných vôd Brno - Modřice, ČOV na Veterinárnej a farmaceutickej univerzite v Brne a v neutralizačnej miestnosti FCH VUT v Brne.

Pre stanovenie aniónových tensidov bola použitá norma ČSN EN 903 (75 7534). Princípom skúšky bolo, že aniónové tensidy tvoria v alkalickom prostredí soli s metylenovou modrou. Tieto soli sa extrahovali chloroformom a extrakt sa premyl kyslým roztokom. Rušivé vplyvy sa odstránili extrakciou komplexu aniónového tensidu s metylenovou modrou z alkalického prostredia s nasledujúcim premývaním extraktu kyslým roztokom metylenovej modrej. Absorbancia separovanej organickej fázy sa merala pri vlnovej dĺžke 650 nm. Vyhodnotenie výsledkov sa urobilo podľa kalibračnej krivky.

Kalibračná krivka bola zostrojená zo zistených absorbancií kalibračných roztokov, ktoré sa v grafe vyniesli proti koncentrácii n-dodecylsírany sodného v mg/l. Kalibračná krivka bola použitá na výpočet koncentrácií analytických vzoriek spracovaných metódou lineárnej regrese, z ktorej boli získané hodnoty koeficientov kalibračnej funkcie.

Z nameraných výsledkov koncentrácie aniónových tensidov z *prítoku ČOV Brno - Modřice* vyplýva, že zastúpenie aniónových tensidov v prítoku nie je konštantné, najnižšie nameraná hodnota bola $\bar{0}$ 0,663 mg/l a najvyššia $\bar{0}$ 1,756 mg/l. Pri analýze vzoriek odpadnej vody z odtoku bola najnižšia nameraná hodnota $\bar{0}$ 0,006 mg/l a najvyššia $\bar{0}$ 0,095 mg/l. ČSN pre pitnú vodu pripúšťa 0,2 mg/l aniónových tensidov. Z uvedeného vyplýva, že ČOV Modřice má výbornú účinnosť na odstraňovanie aniónových tensidov z odpadných vôd.

Koncentrácia aniónových tensidov bola zároveň aj meraná v kaloch odobraných z ČOV Brno - Modřice. Vzorky sa stanovovali v dvoch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Koncentrácie aniónových tensidov boli prepočítané na množstvo tensidov v 1 kg sušiny vzorku. Množstvá aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 1 g sa pohybujú v rozmedzí 5,32 až 8,67 mg/kg, respektíve množstvá aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 2 g sa pohybujú v rozmedzí 10,98 až 17,47 mg/kg. Z výsledkov sú viditeľné takmer dvojnásobné rozdiely v množstve aniónových tensidov stanovovaných zo sušiny o hmotnosti 1 g a 2 g.

Namerané koncentrácie aniónových tensidov z *prítoku neutralizačnej stanice FCH VUT* sa stanovovali v troch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Z výsledkov stanovenia je zrejmé, že koncentrácia aniónových tensidov na prítoku a odtoku kolíše. Výsledky nám zároveň poukazujú na to, že koncentrácie aniónových tensidov na odtoku a prítoku sú niekedy takmer zhodné, v niektorom prípade sú odchylné (vyššie na odtoku alebo prítoku). Toto majú pravdepodobne za následok prebiehajúce praktické cvičenia na FCH VUT. Pretože úprava vody v neutralizačnej stanici FCH VUT spočíva v úprave pH pred odtokom do mestskej kanalizácie, zistené výsledky nemajú priamy vplyv na degradabilitu aniónových tensidov.

Namerané koncentrácie aniónových tensidov z *prítoku v ČOV VFU v Brne* sa stanovovali tak isto, ako aniónové tensidy z prítoku neutralizačnej stanice FCH VUT v troch paralelných meraniach, boli vyhodnotené a stanovil sa ich aritmetický priemer. Vzorky boli odoberané na odtoku a prítoku z ČOV VFU v Brne. Z výsledkov merania vyplýva, že koncentrácie aniónových tensidov na prítoku z prvej etapy odoberania sú rádovo vyššie ako z druhej etapy, čo ale neplatí pri odtoku, kde sú rozdiely v koncentráciách aniónových tensidov nepatrné. Z uvedeného je zrejmé, že technologické zariadenie v ČOV VFU v Brne vykazuje výbornú účinnosť na odstraňovanie aniónových tensidov z odpadnej vody a že zo vzoriek bolo odstránených cca 90 – 98 % aniónových tensidov.

Výsledky týchto meraní môžu prispieť k využitiu metódy stanovenia aniónových tensidov spektrofotometrickou metódou UV-VIS využívajúcou reakcie tensidov s metylénovou modrou reálnych vzoriek a zároveň namerané výsledky poslúžiť k vyhodnoteniu účinnosti odstraňovania aniónových tensidov v predmetných ČOV.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 2. přeprac. a rozšíř. vyd. Praha: SNTL, 1990, 565 s. ISBN 80-030-0525-6.
- [2] Blažej, A. a kol.: *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.
- [3] Cullum, D.: *Introduction to surfactant analysis*. 1st ed. New York: Blackie Academic, 1994, xv, 352 p. ISBN 07-514-0025-4.
- [4] Bareš, M.: *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT v Praze Fakulta potravinářské a biochemické technologie, 1982. 270 s.
- [5] Ke, W.: *Self aggregation of fluorocarbon surfactants and fluorocarbon-hydrocarbon surfactant mixtures*. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 1999, 49 s. Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology. ISBN 91-554-4564-0.
- [6] Myers, D.: *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, c2006, xvi, 380 p. ISBN 04-716-8024-9.
- [7] Scott, M. J., Jones, M. N.: The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta* [online]. 2000, november [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [8] Pichler, J.: *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty*. 1. vyd. Brno: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 1987. 81 s.
- [9] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek II*. 2. vyd. Brno: VUTIU, 2001, 208 s. ISBN 80-214-1875-3.
- [10] Surfactant Spectator. *SURFACTANTS Types and Uses* [online]. 2002 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://surfactantspectator.com/documents/Surfactant_Book_FIRP_E-300-A.pdf
- [11] Šmidrkal, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* [online]. 1999, roč. 93 [cit. 2013-05-01], s. 421-427. Dostupný z www: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf.
- [12] O'Lenick, A. J.: *Surfactants: strategic personal care ingredients*. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, c2006, 315 s. ISBN 978-1-932633-08-5.
- [13] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické, 2001, s. 209-421. ISBN 80-214-2013-8.
- [14] Foaming properties of mixtures of a non-ionic (C12DMPO) and an ionic surfactant (C12TAB). *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2010, jún [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: www.sciencedirect.com/science

[15] Synthesis and combined properties of novel fluorinated anionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2011, júl [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: www.sciencedirect.com/science

[16] Tölgyessy, J.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. 2. vyd. Bratislava: Veda, 1989, 530 s. ISBN 80-224-0034-3.

[17] Kujalova, H., Hejnicova, M., Sýkora, V.: Právni predpisy o tenzidech a detergentech. *Chemické listy*. 2011, vol. 105, s. 445-451

[18] Centrum pre chemické látky a prípravky. *Nariadenie Európskeho parlamentu a rady (ES) č. 648/2004* [online]. 2004 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.cchlp.sk/pages/leg/EU/R_648_2004_Cons_vers_SK.pdf

[19] Centrum pre chemické látky a prípravky. *Návod A.I.S.E. na implementáciu nariadenia o detergentoch* [online]. 2005 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.cchlp.sk/pages/public/NavodAISE.pdf>

[20] Centrum pre chemické látky a prípravky. *NARIADENIE KOMISIE (ES) č. 907/2006* [online]. 2006 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.cchlp.sk/pages/leg/EU/R_907_2006_SK.pdf

[21] Centrum pre chemické látky a prípravky. *NARIADENIE EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1336/2008* [online]. 2008 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.cchlp.sk/pages/leg/EU/R_2008_1336_SK.pdf

[22] EUR-Lex. *NARIADENIE EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 219/2009* [online]. 2009 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2009R0219:20120720:SK:PDF>

[23] Centrum pre chemické látky a prípravky. *NARIADENIE KOMISIE (ES) č. 551/2009* [online]. 2009 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.cchlp.sk/pages/leg/EU/R_2009_551_SK.pdf

[24] Centrum pre chemické látky a prípravky. *NARIADENIE EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY (EÚ) č. 259/2012* [online]. 2012 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.cchlp.sk/pages/leg/EU/R_2012_259_SK.pdf

[25] Centrum pre chemické látky a prípravky. *Biologická odbúratelnosť povrchovo aktívnych látok* [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.cchlp.sk/index.php?mid=14&sid=47>

[26] Zákon NR SR č. 67/2010 Z.z. o podmienkach uvedenia chemických látok a chemických zmesí na trh a o zmene a doplnení niektorých zákonov (chemický zákon)

[27] Zákon NR SR č. 339/2012 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 217/2003 Z.z. o podmienkach uvedenia biocídnych výrobkov na trh

[28] 423/2001 Z.z. Vyhláška Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky o podrobnostiach o metódach kontroly biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v prácach prostriedkoch a v čistiaciach prostriedkoch a o požiadavkách pri ich uvádzaní na trh. [online]. 2001 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: http://www.zbierka.sk/sk/predpisy/vyhlasaka-423-2001-z-z.p-5968.html?aspi_hash=NDIzLzIwMDEgWi56Lg&show=v

[29] VÝNOS Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky č. 3 z 15. apríla 2010, ktorým sa ustanovujú podrobnosti o všeobecných požiadavkách na klasifikáciu, označovanie a balenie nebezpečných látok a zmesí. [online]. 2010 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: www.economy.gov.sk

[30] www.minzp.sk [online]. 2013 [cit. 2013-05-03]

[31] Environmentálne vhodný produkt "EVP". [online]. 2011 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.sazp.sk/public/index/go.php?id=1571>

[32] Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky. *Ekoprodukty* [online]. 2002 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.minzp.sk/dokumenty/evp-emas/evp/>

[33] SAŽP. *SMERNICA č . 0014/2000* [online]. 2000 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/oem/pdf/smer0014.pdf>

[34] SAŽP. *SMERNICA č . 0016/2002* [online]. 2002 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/oem/pdf/smer0016.pdf>

[35] www.enviroportal.sk [online]. 2012 [cit. 2013-05-05]

[36] Jandova, J., Schejbal, P.: Přehled metod stanovení neiontových tensidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*. 2001, vol. 95, s. 387-391.

[37] Garaj, J.: *Analytická chémia*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1996, 327 s. ISBN 9788022708388.

[38] Rengr, F.: *Analytická chemie I*. 2. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1991, 215 s. ISBN 80-851-1336-8.

[39] E-learning – oficiálne výukové stránky Fakulty chemické VUT Brno. *Instrumentální a strukturní analýza* [online]. [cit. 2013-05-01]

[40] Plynová chromatografia [online]. 2013 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: http://sk.wikipedia.org/wiki/Plynov%C3%A1_chromatografia

[41] Swisher, R.: *Surfactant biodegradation*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, c1987, xxiv, 1085 p. ISBN 08-247-6938-4.

[42] ČSN EN 903 (75 7534). *Jakost vod. Stanovení aniontových tensidů methylenovou modří (MBAS) (ISO 7875-1:1984 modifikovaná)*. Praha: Český normalizační institut, 1996.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

ABS	alkylbenzénsulfonáty
BSK	biologická spotreba kyslíka
CMC	critical micelle concentration (kritická micelárna koncentrácia)
ČOV	čistička odpadových vôd
FID	flame ionization detector (plameňový ionizačný detektor)
GC	gas chromatography (plynová chromatografia)
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
HPLC	high performance liquid chromatography (vysokoúčinná kvapalinová chromatografia)
LAB	lineárny alkylbenzén
LAS	lineárny alkylbenzénsulfonát
LC-MS	liquid chromatography-mass spectrometry
NPEO	nonyfenylethoxylátov
PAL	povrchovo aktívne látky
SFC-MS	supercritical fluid chromatography-mass spectrometry

8 PRÍLOHY

Príloha č. 1: Čistička odpadových vôd Brno – Modřice



Príloha č. 2: Čistička odpadových vôd VFU v Brne

